Chemische Umsätze im Dreistoffsystem Kupfer-Schwefel-Sauerstoff.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Georg Sille**
aus Breslau.

Referent: Prof. Dr.-Ing. Viktor Tafel.
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. E. Diepschlag.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1934.

Halle (Saale).
Druck von Wilhelm Knapp.
1935.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erschien auch in „METALL UND ERZ", Zeitschrift für Metallhüttenwesen und Erzbergbau einschließlich Aufbereitung; Jahrgang XXXII (1935), Seite 270 bis 283 und Seite 298 bis 312.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung . . . . . 5 — 7
Literatur-Übersicht . . . . . 5 — 6
Wahl eines Arbeitsverfahrens 7

Hauptteil I:

1. Beschreibung der Versuchsbedingungen . . 7 — 8
2. Die wichtigsten Kupferverbindung und ihr Verhalten beim Erhitzen . . . . . 9 — 18
a) Literatur-Übersicht . . . . . 9 — 10
b) Eigene Versuche . . . . . 10 — 18

Hauptteil II:

Chemische Umsätze im Dreistoffsystem Cu-S-O 18 — 31
Verhalten von Gemischen systemweise zusammengesetzter Kupferverbindungen beim Erhitzen in bewegter, neutraler Atmosphäre
1. Cu-O-Verbindungen — Cu_2S . . . . 18 — 22
a) CuO — Cu_2S . . . . . 18 — 20
b) Cu_2O — Cu_2S . . . . . 21 — 22
2. Cu bzw. Cu-O-Verbindungen — $CuSO_4$ 22 — 26
a) Cu — $CuSO_4$ . . . . . 22 — 24
b) Cu_2O — $CuSO_4$ . . . . . 24 — 26
c) CuO — $CuSO_4$ 26
3. Cu_2S — $CuSO_4$ . . . . . 26 — 31
Erklärung für das Auftreten der Schmelzphase im System Cu_2S — $CuSO_4$ und beim Erhitzen von Cu_2S . . . . . 29 — 30
Erklärung für das Auftreten von elementarem S in einzelnen Versuchsreihen . . 30 — 31
4. Zusammenfassung der ganzen Arbeit . . 31

Seite

Nachtrag:
I. Analytischer Trennungsgang zur Bestimmung der einzelnen Kupferverbindungen im Erhitzungsgut . . . . . 31 — 32

Verzeichnis der Werte-Tafeln.

Tafel 1: Erhitzen von Cu_2S im N-Strom 11
„ 2: Erhitzen von Cu_2S im SO_2-Strom 11
„ 3: Erhitzen von Cu_2S im Luftstrom 12
„ 4: Erhitzen von CuO mit $CuSO_4$ im N-Strom 15
„ 5: Erhitzen von $CuSO_4$ im N-Strom 15
„ 6: Erhitzen von $CuSO_4$ im SO_2-Strom . . . 16
„ 7: Erhitzen von $CuSO_4$ im Luftstrom 17
„ 8: Erhitzen von CuO mit Cu_2S und Cu_2O mit Cu_2S oberhalb 700° C 21

Verzeichnis der Kurvenbilder.

Kurvenbild 1: Gleichgewichtssysteme nach Schenk . 6
„ 2: Gleichgewichtssysteme nach Reinders 6
„ 3: Bild der Versuchsapparatur 8
„ 4: Erhitzen von CuO mit $CuSO_4$ im N-Strom 14
„ 5: Erhitzen von 6 $CuO + Cu_2S$ im N-Strom 14
„ 6: Erhitzen von $CuO + Cu_2S$ im N-Strom 19
„ 7: Erhitzen von 2 $Cu_2O + Cu_2S$ im N-Strom 20
„ 8: Erhitzen von Cu mit $CuSO_4$ im N-Strom 23
„ 9: Erhitzen von $Cu_2O + CuSO_4$ im N-Strom 25
„ 10: Erhitzen von Cu_2O mit $CuSO_4$ im N-Strom 25
„ 11: Erhitzen von $Cu_2S + 2\ CuSO_4$ im N-Strom 27
„ 12: Erhitzen von $Cu_2S + CuSO_4$ im N-Strom 28
„ 13: Erhitzen von $Cu_2S + 4\ CuSO_4$ im N-Strom 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0045

Einleitung.

Zweck der Abröstung schwefelhaltiger Kupfererze ist, je nach der Weiterverarbeitung des Röstgutes die Erzeugung von Kupferoxyd bzw. Kupferoxydul oder Kupfersulfat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioyd. Zwischen diesen Endprodukten und dem Ausgangsgut sowie den sich etwa bildenden Zwischenverbindungen sind Umsetzungen der verschiedensten Art denkbar. Aufgabe dieser Untersuchungen ist, festzustellen, welche dieser Umsetzungen tatsächlich stattfinden können und unter welchen Bedingungen sie erfolgen.

Trotz einer großen Anzahl von Veröffentlichungen über die chemischen Vorgänge im Dreistoffsystem Cu - S - O liegen bisher noch keine eindeutigen Ergebnisse über die hier in Betracht kommenden Verhältnisse vor.

Literatur.

Für die Umsetzungen zwischen den Produkten einer teilweisen Röstung der Kupfer - Schwefelverbindungen führt Schnabel[1]) folgende Gleichungen an.

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2,$$
$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2,$$
$$Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2,$$
$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2,$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2,$$
$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2.$$

Bezeichnend für seine Auffassung ist, daß man das met. Kupfer direkt durch Reduktion aller möglichen sauerstoffhaltigen Kupferverbindungen mit Kupfersulfür gewinnen kann und daß, je nach dem Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer, verschiedenartige Umsetzungsprodukte anfallen können. Auf die Möglichkeit umkehrbarer Gleichgewichtsreaktionen geht er nicht ein.

In dem neuesten Lehrbuch der Metallhüttenkunde von Tafel[2]) finden lediglich folgende, von etwa 900° ab umkehrbare Gleichgewichtsreaktionen Erwähnung:

$$6\,Cu + SO_2 \rightleftarrows Cu_2S + 2\,Cu_2O \quad . \; . \; . \quad (1)$$
$$3\,Cu + 2\,SO_2 \rightleftarrows Cu_2S + CuSO_4 \quad . \; . \; . \quad (2)$$

Allerdings ist hierzu zu bemerken, daß Kupfer neben Kupfersulfat zwischen 500 und 600° nicht beständig ist, da das nach der Gleichung

$$3\,Cu + CuSO_4 \rightleftarrows 4\,Cu_2O + SO_2 \quad . \; . \; . \quad (3)$$

gebildete Schwefeldioxyd unter geeigneten Bedingungen mit überschüssigem Kupfer wieder nach Gleichung 1 reagiert. Offen gelassen wird ferner die Frage, ob noch weitere umkehrbare Gleichgewichte bestehen, insbesondere ob das met. Kupfer direkt durch Reduktion des Kupferoxyds nach

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$$

oder nur indirekt auf dem Umwege über das Kupferoxydul gebildet werden kann.

Eingehendere Untersuchungen über Gleichgewichte im System Cu - S - O sind von folgenden Autoren veröffentlicht worden: Schenck und Hempelmann[3]); Reinders und Goudriaan[4]): Neumann, Langer und Köhler[5]).

Schenck und Hempelmann[3]) konnten den eindeutigen Beweis erbringen, daß die als Röstreaktion bekannte Umsetzung

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2$$

eine umkehrbare, isotrope Gleichgewichtsreaktion ist.

Nicht so klar liegen die Verhältnisse in den Gleichgewichten bei Kupfersulfat enthaltenden Systemen. Wohl zeigt die gleichfalls monovariante Umsetzung

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$

im Temperaturbereich von 160 bis 300° das Bild einer umkehrbaren normalen Gleichgewichtsreaktion, doch wird oberhalb 300° die Sachlage durch das Auftreten einer Schmelzphase, deren Existenzgebiet zwischen 300 und 400° liegt, indem oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen die Masse unter Veränderung ihrer Eigenart und ihrer Zusammensetzung erstarrt, erheblich unübersichtlicher. Bemerkbar macht sich das Auftreten dieser Schmelzphase — die dem System den monovarianten Charakter nimmt — durch zwei Gleichgewichtslagen mit einem Höchst- und einem Mindestdruck, wozu das System $Cu_2O - SO_2$ bei höheren Drucken neue Gleichgewichtspunkte liefert. Die so erhaltenen drei Kurvenzüge konvergieren auf einen Umwandlungspunkt (300°; 295 mm SO_2 - Druck). Als Ursache für die Bildung dieser Schmelzphase nimmt Schenck das Auftreten von Kuprosulfat an und erklärt das Vorhandensein dieser nicht isolierbaren, in Wasser sofort zerfallenden Verbindung damit, daß sie unter den reduzierenden Einflüssen der Schwefeldioxydatmosphäre und des Kupfersulfürs in verdünntem Zustande in der Schmelze haltbar sei. Den tatsächlichen Reaktionsverlauf im System $Cu_2S - CuSO_4$ gibt Schenck mit folgenden Gleichgewichtsreaktionen wieder:

$$2\,CuSO_4 + Cu_2S \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3\,SO_2,$$
$$4\,Cu_2O + 4\,SO_2 \rightleftarrows 3\,(Cu_2SO_4) + Cu_2S,$$
$$2\,CuSO_4 + (Cu_2S) \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3\,SO_2,$$
$$4\,CuSO_4 + Cu_2S \rightleftarrows 3\,(Cu_2SO_4) + 2\,SO_2,$$

wobei „die jeweils eingeklammerte Bezeichnung als Ausdruck für die Schmelzphase — eine Mischung von Kuprosulfat und Kupfersulfür — zu werten ist". Metastabile Gleichgewichte erhält er ferner beim Erhitzen von Kupfer mit Kuprisulfat in demselben Temperaturbereich, die nur dadurch möglich sind, daß sich dort die Gleichgewichtsreaktion

$$6\,Cu + SO_2 \rightleftarrows Cu_2S + 2\,Cu_2O$$

sehr träge abspielt. Von diesen metastabilen Gleichgewichten entziehen sich die monovarianten Gleichgewichte

$$2\,Cu + (Cu_2SO_4) \rightleftarrows 2\,Cu_2O + SO_2$$

und

$$CuSO_4 + (Cu_2S) \rightleftarrows 3\,Cu + 2\,SO_2$$

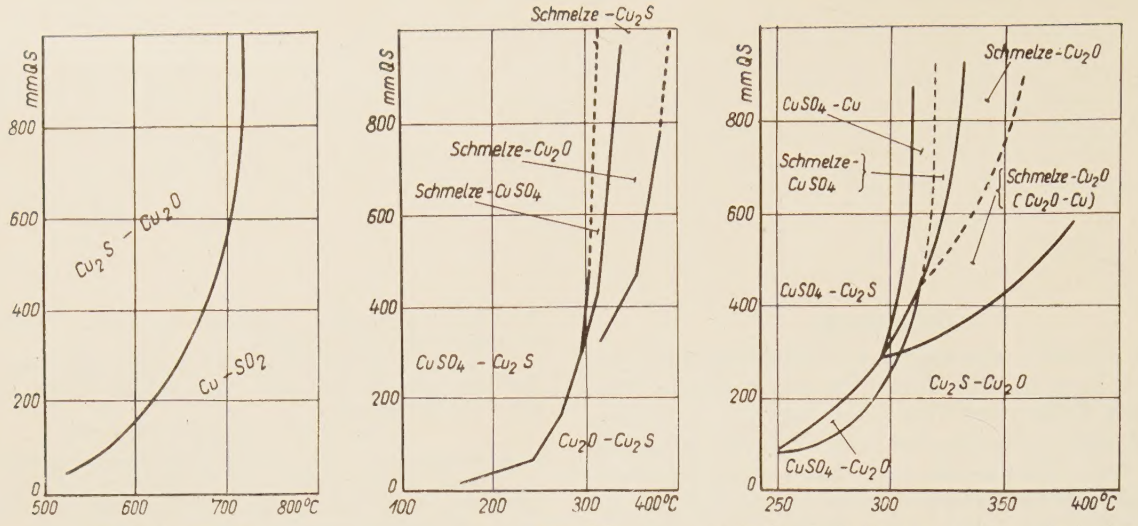
wegen ihrer Unbeständigkeit der direkten Beobachtung; möglicherweise spielen sie sich in zwei Stufen ab, nämlich

$$4\,CuSO_4 + (Cu_2S) \rightleftarrows 3\,(Cu_2SO_4) + 2\,SO_2,$$
$$(Cu_2SO_4) + (Cu_2S) \rightleftarrows 4\,Cu + 2\,SO_2,$$

so daß festes Kuprisulfat und met. Kupfer mit gelöstem Kuprosulfat im Gleichgewicht stehen. Bild 1 zeigt die Lage der beobachteten Stadien (stabile und metastabile Gleichgewichtskurven), doch muß bemerkt werden, daß die metastabilen Kurven durch Versuch nicht nachgewiesen werden konnten.

---

1) Handbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 1 (1901) S. 176.
2) Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 1, S. 169/170.
3) Met. u. Erz 1 (1913) S. 283 ff.
Z. angew. Chem. 26 (1913) S. 646 ff.
4) Z. anorg. allg. Chem. 126 (1923) S. 85 ff.
5) Arch. Erzbergb., Erzaufb., Metallhüttenwes. 1 (1931) Nr. 2/3.



$Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2$

$Cu_2S + 2\,CuSO_4 \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$

Schematische Erläuterung der Lage der beiden nicht realisierbaren Gleichgewichtssysteme zu den bestehenden stabilen Systemen.

Bild 1. Aufnahme von Gastensionen beim Erhitzen von Gleichgewichtssystemen nach Schenck.

Reinders und Goudriaan[4]) unterzogen diese Schenckschen Untersuchungen und Folgerungen einer eingehenden Beurteilung und kamen auf Grund eigener Versuche zu wesentlich anderen Ergebnissen. Lediglich das Bestehen der monovarianten Gleichgewichtsreaktion

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2$$

konnte von diesen Autoren bestätigt werden, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die den einzelnen Temperaturen zugeordneten Gasspannungen um etwa 50 mm tiefer liegen als die Schenckschen Werte. Die Arbeiten über das System: Cu_2S - $CuSO_4$ fanden aber scharfe Ablehnung. Schon aus theoretischen Gründen wurde die Richtigkeit der vier Kurven, die sich im nonvarianten Punkt bei 300° schneiden und von denen jede ein monovariantes Gleichgewicht darstellt, bezweifelt. Auch die Deutung der beim Erhitzen von Kupfersulfat mit met. Kupfer sich einstellenden schwankenden Enddrucke konnte aus theoretischen Gründen nicht anerkannt werden.

Reinders und Goudriaan bedienten sich des Gürtlerschen Klärkreuzverfahrens, um die zahlreichen Gleichgewichtsmöglichkeiten im ternären System Cu-S-O zu klären und geben folgende umkehrbare Gleichgewichtsreaktionen an:

$$3\,CuS + CuSO_4 \rightleftarrows 2\,Cu_2S + 2\,SO_2 \quad \ldots\ldots (1)$$
$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 3\,SO_2 \quad \ldots\ldots (2)$$
$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2 \quad \ldots\ldots (3)$$
$$Cu_2O + 4\,CuSO_4 \rightleftarrows 3\,(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 \quad \ldots\ldots (4)$$
$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 \rightleftarrows 4\,CuO + SO_2 \quad \ldots\ldots (5)$$
$$2\,CuSO_4 \rightleftarrows CuO \cdot CuSO_4 + SO_3\ (SO_2 + {}^1/_2\,O_2) \quad \ldots\ldots (6)$$
$$CuO \cdot CuSO_4 \rightleftarrows 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2\,O_2) \quad (7)$$
$$CuSO_4 \rightleftarrows CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2\,O_2) \quad (6+7)$$

Zu den einzelnen Teilgleichgewichten selbst — die im Bild 2 wiedergegeben sind — ist folgendes zu sagen:

Teilgleichgewicht 1 ist gekennzeichnet durch eine außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Diese ist auch bei Teilgleichgewicht 2 nicht wesentlich größer. Von Bedeutung ist, daß es nicht gelang, in diesem System 2 den Schenckschen Quintupelpunkt (300°, 295 mm) zu reproduzieren und die Einstellung der drei neuen monovarianten Gleichgewichte oberhalb dieses Punktes nachzuweisen. Die bis auf 425° erhitzte Beschickung war lediglich gesintert; eine Schmelzphase war nicht festzustellen.

Das Teilgleichgewicht 4 stellte sich nach beiden Seiten rasch ein. Wurde nun in diesm System oberhalb 570° bei ein und derselben Temperatur wiederholt evakuiert, dann ergab sich schließlich ein viel niedrigerer unveränderlicher Gasdruckwert. Es lag offensichtlich ein neues Gleichgewicht vor, das beim Erhitzen neue, eindeutige, von beiden Seiten her sich scharf einstellende Gasspannungen lieferte. Versuche mit neuem Ausgangsmaterial entsprechend dem Teilgleichgewicht 5 führten zu denselben Gasdruckwerten, so daß angenommen werden konnte, daß beide Reihen — die aus Gleichgewicht 4 nach wiederholter Gasabsaugung bei ein und derselben Temperatur oberhalb 570° gewonnene und die nach der Gleichung 5 erstellte — identisch sind.

An diese Teilgleichgewichte 1 bis 5 schließen sich die reinen Dissoziationsgleichgewichte des Kuprisulfats und des basischen Kuprisulfats ($CuO \cdot CuSO_4$) an. Beide stellen sich rasch und eindeutig ein. Aus den gefundenen Werten ließ sich weiter folgern, daß nur ein einziges basisches Sulfat bestehen kann. Auch erbrachten die Umkehrbarkeit und die Reproduzierbarkeit der einzelnen Gasspannungen den Beweis, daß Lösungen der Gasphase mit dem Bodenkörper nicht vorliegen konnten.

Es erhebt sich nun die grundsätzliche Frage, inwieweit die Ergebnisse von Reinders und Goudriaan einwandfrei sind. Gelegentlich ausgeführte eigene Versuche erbrachten beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kuprisulfat sowohl im Vakuum als auch in freier Atmosphäre eine eindeutige Schmelzbildung bei 280 bis 330° mit darauf einsetzender, so ungewöhnlich hoher Schwefeldioxydentbindung, daß die Vakuumversuche abgebrochen werden mußten. Leider gelang es nicht wieder, diese Versuche zu reproduzieren. Diese Tatsache, die sich eng an die Schenckschen Beobachtungen anschließt und mit den Ergebnissen von Reinders und Goudriaan im Widerspruch steht, ließ es ebenfalls erwünscht erscheinen, den Tatbestand zu klären. In der Folge stellte sich dann heraus — wieder im Gegensatz zu Reinders

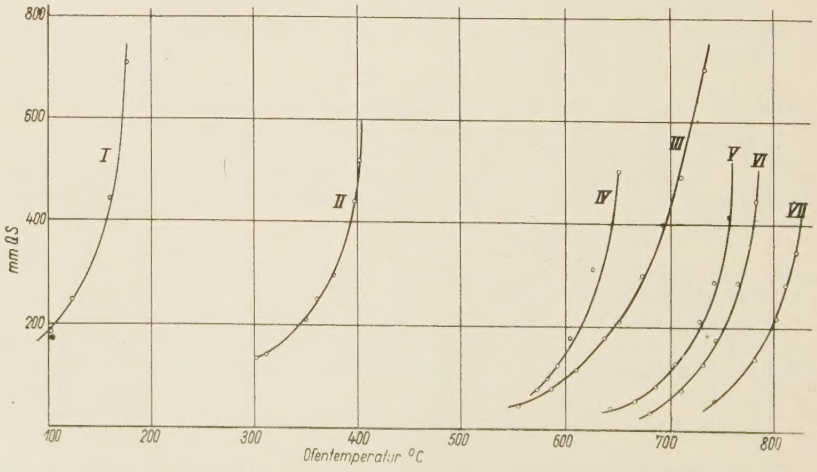


Bild 2. Aufnahmen von Gastensionen beim Erhitzen der Gleichgewichtsreaktionen I bis VII nach Reinders und Goudriaan.

und Goudriaan und auch zu Schenck —, daß im System Cu_2S-CuO erststufige Hauptumsetzungen nur nach der Gleichung

$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$$

erfolgen können. Erwies sich diese Reaktion als eine umkehrbare Gleichgewichtsreaktion, dann sind die Reinders-Goudriaanschen Teilgleichgewichte 2, 4 und 5 theoretisch zweifelhaft und unhaltbar. Auch diese Sachlage rechtfertigte eine eigene Überprüfung der Umsatzmöglichkeiten im System Cu-S-O.

Die letzte Veröffentlichung über das Gebiet der Abröstungsvorgänge der Metallsulfide von Neumann, Langer und Köhler[5]) sei in ihren Grundzügen hier ebenfalls kurz angeführt und beurteilt.

Die beim Erhitzen von Kupfer-Schwefelverbindungen in verschiedenen Atmosphären eintretenden chemischen Umsetzungen wurden auf dem Wege der Beobachtung thermischer Auswirkungen durch Geschwindigkeits-Temperaturkurven festgelegt und die anfallenden festen Erzeugnisse qualitativ untersucht.

Die Verfasser kamen zu folgenden Ergebnissen:

Beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kuprisulfat im Stickstoffstrom setzte von 390° ab eine Umsetzung ein, die nicht nach

$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zu met. Kupfer führte, sondern zunächst nach:

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2 \quad . \quad . \quad (2)$$

oder

$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2 \quad . \quad . \quad (3)$$

Kupfer-Sauerstoffverbindungen lieferte. Erst oberhalb 500° war dann met. Kupfer im Bodenkörper nachzuweisen, wahrscheinlich nicht direkt nach 1, sondern auf dem Umweg über die Kupfer-Sauerstoffverbindungen entstanden. Beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom begann die Reaktion unterhalb 400° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und erreichte bei 430° einen Höchstwert.

Es entstand hierbei nicht met. Kupfer nach

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

sondern Zwischenprodukte wie Kupferoxydul nach

$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Auch hier setzte erst bei höheren Temperaturen oberhalb 430° ein Reaktionsverlauf nach Gleichung 4 ein.

Die Wechselwirkung zwischen Kupfersulfür und Kupferoxydul im Stickstoffstrom begann ab 400° unter Schwefeldioxydabgabe. Mit steigender Temperatur wurde das Versuchsgut heller und ging über braune in rote Farbtönung über. Nebenher trat eine Bildung elementaren Schwefels auf, die durch die Gleichung

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$$

erklärt wurde. Das so entstandene Schwefeltrioxyd bildete dann weiter Kuprisulfat, und dieses setzte sich schließlich mit unzersetztem Kupfersulfür entsprechend den Gleichungen 1 bis 3 um. Die Hauptreaktion verlief aber nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Der gesamte Röstvorgang und die entstehenden Endprodukte zeigten sich damit abhängig von den gebildeten Mengen an: Kuprisulfat, Kupferoxyd, Kupferoxydul und unangegriffenem Kupfersulfür. Am leichtesten reagiert mit dem Kupfersulfür das Kupfersulfat, schwerer das Kupferoxyd und am schwersten das Kupferoxydul.

Das Verfahren, thermische Effekte chemischer Umsätze an Hand von Erhitzungs- bzw. Abkühlungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeitskurven festzulegen und Rückschlüsse aus den erhaltenen Werten auf die sie bedingenden Umsetzungen zu ziehen, ist bei unübersichtlichen Systemen nicht streng zuverlässig. Wenn nun in einem System Reaktionsmöglichkeiten eintreten können, die nur wenig voneinander abweichende Wärmetönungen aufweisen und die bei verschiedenen Molverhältnissen im Ausgangsgut zu verschiedenartigen Verbindungen im Austrag führen, und sich die einzelnen chemischen Umsätze überdecken, dann ist eine Aufstellung des wahren Reaktionsverlaufs außerordentlich schwierig. Als Beispiel seien die theoretischen Umsatzmöglichkeiten im System CuO - Cu_2S angeführt.

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2 - 25{,}6\ kcal,$$
$$Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2 - 22{,}6\ kcal,$$
$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2 - 13{,}6\ kcal,$$
$$Cu_2S + 9\,CuO = 5\,Cu_2O + CuSO_4 + 25{,}3\ kcal.$$

Die qualitativ beobachtete Wärmetönung bei einer bestimmten Temperatur bietet ohne eingehende Untersuchung der bei dieser Temperatur auftretenden Reaktionsprodukte nicht die unbedingte Gewähr dafür, welche Reaktion sich abgespielt hat.

Aber auch das Verfahren, p-t-Diagramme aufzunehmen, d. h. die Gasdrucke bei gegebenen Temperaturen bzw. die zu gegebenen Gasdrucken gehörenden Temperaturen festzustellen, führt nur dann zu unbedingt zuverlässigen Werten, wenn monovariante, umkehrbare, isotrope Gleichgewichte mit ausreichender Umsatzgeschwindigkeit vorliegen. Bildungen von festen Lösungen bzw. Mischkristallen im Bodenkörper müssen in kondensiertem Zustande unmöglich sein und Einwirkungen des Versuchsgutes auf die Schiffchenmasse dürfen nicht stattfinden. Da sich bei den physiko-chemischen Arbeiten die Zusammensetzung des jeweiligen Bodenkörpers, insbesondere in unserem Falle die Bildung des kupferreichen Mischkristalls im System Cu-Cu_2O, der festen Lösung in den Systemen Cu - Cu_2S und CuS - Cu_2S und schließlich das Auftreten einer neuen Sinter- bzw. Schmelzphase im System Cu_2S - $CuSO_4$ der direkten Beobachtung entzieht, ist die Monovarianz der untersuchten Gleichgewichtssysteme nicht absolut sicher und die Methode in diesen Fällen unzuverlässig.

Hauptteil I.

1. Versuchsbedingungen.

Für den experimentellen Teil hatte ich mich zu einer praktisch vereinfachten Abbaumethode entschlossen. Den aufgestellten Formeln entsprechende Mengen reinster Ausgangssubstanzen wurden bei gegebener Temperatur im bewegten, neutralen Gasstrom gleichbleibende Zeiten erhitzt; die Zusammensetzung der anfallenden Gasmengen und des Bodenkörpers wurden eingehend untersucht.

Eine neutrale Atmosphäre mußte gewählt werden, um bei der Neigung des Kupfers, im Versuchstemperaturbereich mit Sauerstoff Oxyde zu bilden, jede Oxydationsmöglichkeit und das Auftreten schwer kontrollierbarer Zwischenumsätze zu verhindern.

Eine bewegte Atmosphäre wurde vorgezogen, um die einzelnen Reaktionen durch Wegleiten der entstehenden Gase nach der Seite der Gasbildung zu fördern und um sekundäre Reaktionen zwischen Gasphase und Bodenkörper zu unterbinden.

Das Verfahren hat einige Nachteile. Das Einhalten gleicher Anheizzeiten von Zimmer- bis zur Versuchstemperatur und gleicher Sättigungsbedingungen der Gasphase ist nicht immer einwandfrei durchzuführen. Auch setzen beim Abkühlen des Versuchsgutes auf Zimmertemperatur im neutralen Gasstrom Abkühlungsreaktionen durch Entmischen gesättigter Lösungen ein.

Versuchsausführung. (Bild 3.) Die der Umsetzungsgleichung theoretisch entsprechende Menge reinster Ausgangssubstanzen wurde unter Vermeidung des Anziehens von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre möglichst rasch innig gemischt, in ein Schiffchen aus Pythagorasmasse eingewogen und in das schwer schmelzbare Supremaxglasrohr des kalten Ubbelohde-Versuchsofens eingesetzt. Den Heizstrom des Ofens lieferte die Netzleitung. Der Strom wurde durch einen Regulierwiderstand mit Hilfe eines Amperemeters so geregelt, daß die gewünschte Versuchstemperatur gerade überschritten wurde. Zur Sicherheit war ein selbsttätig arbeitender Thermograph vorgeschaltet, der die Ofentemperatur während des Erhitzens auf $\pm 7{,}5°$ konstant hielt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt - Pt/Au-Element (Edelmetallelement).

Da sich im Laufe der Versuche herausstellte, daß die durch die feine Zerkleinerung des Eintragsgutes bedingte große Oberfläche genügend Sauerstoff aus der Atmosphäre festhielt, um die chemischen Vorgänge späterhin durch Oxydation ungünstig beeinflussen zu können, sah ich mich gezwungen, den Reaktionsraum nach dem Beschicken zunächst zu evakuieren und dann in

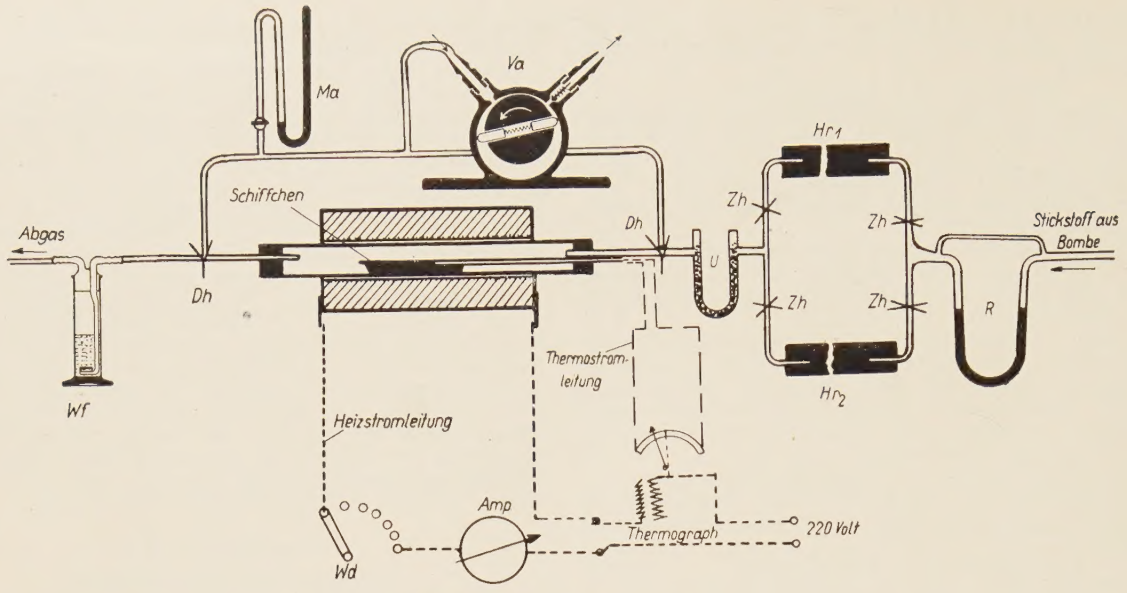


Bild 3. Versuchsapparatur.

Wd = Widerstand; Amp = Ampèremeter; Ma = Manometer; Va = Vakuumpumpe; Wf = Waschflaschen für Abgas; Hr_1, Hr_2 = Heizrohre mit Kupfer gefüllt zur Stickstoff-Reinigung; R = Riesenfeldscher Strömungsmesser; Zh = Zweiwegehähne; Dh = Dreiwegehähne; U = Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd gefüllt.

das Vakuum vorsichtig den gereinigten Stickstoff nachzuleiten; wie überhaupt auf vollkommene Fernhaltung von Sauerstoff größter Wert gelegt wurde.

Nach Einschalten des Heizstromes wurde die Temperatur allmählich in möglichst gleichen Zeiten auf die gewünschte Versuchstemperatur gesteigert und während der zweistündigen Erhitzung konstant gehalten.

Die Abkühlung nach Versuchsschluß erfolgte im unverändert gehaltenen neutralen Gasstrom.

Durch sofort anschließende Wägung des Reaktionsproduktes wurde der Gewichtsunterschied festgestellt und der innig verriebene, vor Feuchtigkeit und Oxydation zu schützende Bodenkörper analysiert.

Der Reinigung des Stickstoffs von Sauerstoff wurde größte Aufmerksamkeit gewidmet. Ich entschied mich nach eingehenden Vorversuchen (Überleiten des Bombenstickstoffs über weißen Phosphor nach vorheriger Aktivierung des Sauerstoffgehaltes durch Bromwasser; Bindung des Sauerstoffes mit alkalischer Pyrogallollösung) für ein Überleiten des 2 bis 3 % O_2 enthaltenden Bombenstickstoffs über rotglühende Kupferdrahtnetzspiralen von genügender Länge und Entziehen der vorhandenen Feuchtigkeit im Gasstrom durch mehrere mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Rohre. Wie die Versuche beweisen, ist auf das Entfernen von Wasser bzw. Wasserdampf aus dem Gasstrom höchster Wert zu legen. Analysen des so gereinigten Stickstoffs zeigten aber leider, daß ein geringer Sauerstoffgehalt von max. 0,1 V.-Proz. nach dieser Reinigungsmethode nicht zu entfernen ist. Es erwies sich jedoch einwandfrei, daß selbst bei dreistündiger Erhitzung dieser geringe Sauerstoffgehalt keinerlei nachweisbare Einwirkung auf alle Kupferverbindungen ausübte. Beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom sind folgende Versuchsbedingungen eingehalten worden: Eine eingewogene Menge Versuchsgut wurde 2 h lang im Röhrenofen im unveränderten Schwefeldioxydstrom auf Versuchstemperatur gehalten. Der Einsatz erfolgte kalt, während des Anheizens und Abkühlens blieb die Strömungsgeschwindigkeit unverändert. Das verwendete Schwefeldioxyd stammte aus einer Schwefeldioxydbombe und wurde vor dem Einleiten in den Ofen lediglich getrocknet.

Untersuchung der Abgase. Die Abgase gelangten durch mehrere Waschflaschen (System Drechsel), enthaltend etwa $^1/_{10}$ n Jodlösung, und eine Flasche mit Natriumthiosulfatlösung (zum Auffangen von Joddämpfen), beide mit bekanntem Titer. Die mitgeführte schwefelige Säure konnte so auf bekannte Weise ermittelt werden. Der Unterschied zwischen der durch Fällen mit Bariumchloridlösung festgestellten gesamten Schwefelmenge der Jodlösungen und dem Schwefeldioxyd-Schwefel ergab wenigstens angenähert den Schwefeltrioxyd-Schwefelgehalt der Abgase.

Kleine Ungenauigkeiten entstanden dadurch, daß bei einigen Versuchsreihen freier Schwefel in der Gasphase anfiel, in die Jodlösung gelangte und dort unter Jodverbrauch zunächst zu Schwefeldioxyd und dann zu Schwefeltrioxyd nach

$$^1{}_2S_2 + 2\,J_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HJ$$
$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 12\,HJ$$

(zusammengefaßt)

$$S_2 + 6\,J_2 + 8\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 12\,HJ$$

oxydiert wurde. Dem Gesamtschwefel gegenüber zu hoch ausgefallene Schwefeldioxydwerte konnten auf diesen, nur eine untergeordnete Rolle spielenden Vorgang zurückgeführt werden.

Analysengang: Das Kennzeichnende des gewählten Weges, einer vereinfachten Abbaumethode mit gründlicher Untersuchung der Bodenkörper, bedingte es, daß die Arbeit überwiegend auf chemischen Grundlagen beruht. Auf einwandfreie Bestimmungs- und Trennungsmethoden für die möglichen Kupferverbindungen im Enderzeugnis wurde daher größter Wert gelegt.

Der endgültig angewendete Trennungs- und Analysengang geht aus beifolgender Übersicht hervor und soll später (Anhang I) eingehend erläutert werden.

Analysengang der Erhitzungsprodukte.

$CuSO_4$; basische Cu-S-O-Verbindungen; Cu_2O; CuO; Cu_2S; CuS; met. Cu und S.

behandelt mit kaltem, ausgekochten dest. Wasser ($p_H = 6{,}7$)

Lösung 1, a enthaltend: $CuSO_4$; z. T. bas. Cu-S-O-Verbindungen	Rückstand 1, a enthaltend: bas. Cu-S-O-Verbb.; Cu_2O; CuO; Cu_2S; CuS; met. Cu und S
Bestimmung: ges. Cu, Cu', ges. S, p_H	behandelt mit einproz., kochend heißer, chem. reinster Salzsäure
Lösung 1, b enthaltend: bas. Cu-S-O-Verbb.; Cu_2O und CuO	Rückstand 1, b enthaltend: Cu_2S; CuS; met. Cu und S
Bestimmung: ges. Cu, Cu', ges. S	behandelt mit Bromsalzsäure
	Lösung 1, c enthaltend: $CuCl_2$ und H_2SO_4
	Bestimmung: ges. Cu, ges. S

2. Die wichtigsten Kupferverbindungen und ihr Verhalten beim Erhitzen.

a) Literaturübersicht.

Das System Kupfer-Schwefel.

Kupfer bildet mit Schwefel nur zwei Verbindungen, nämlich Kupfersulfür und Kupfersulfid. Bekannt ist bisher nur das System Cu-Cu_2S. Ein Auftreten fester Lösungen zwischen Kupfer und Kupfersulfür bis zu 800° ist noch nicht einwandfrei erwiesen.

Kupfersulfür. Nach Bornemann und Wagenmann[6]) und Bornemann und Schreyer[7]) weist Kupfersulfür beim Erhitzen Umwandlungspunkte bei 58°; 104 bis 108° und 264° auf. Bis zum Schmelzpunkt des Kupfersulfürs (1130°) treten keine weiteren feststellbaren Veränderungen auf. Unter Luftabschluß erhitzt, dissoziiert es erst bei sehr hohen, hier keinesfalls in Betracht kommenden Temperaturen zu Kupfer und Schwefel.

Kupfersulfid. Die von Allen und Lombard[8]), Preuner und Brockmöller[9]) und Biltz und Juza[10]) gefundenen Schwefel-Gasdrucke beim Erhitzen von Kupfersulfid im Vakuum stimmen recht unbefriedigend überein. Sie lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß zwischen der höchsten und der niedrigsten Schwefelungsstufe feste Lösungen von Kupfersulfid in Kupfersulfür vorliegen, deren Geltungsbereich bis zu dem Mischungsverhältnis $CuS_{0,57}$ geht. Einwandfrei erwiesen ist beim Erhitzen im Vakuum oberhalb 450° eine Dissoziation nach

$$4\,CuS \rightleftarrows 2\,Cu_2S + S_2.$$

Beim Erhitzen im Stickstoffstrom soll nach Heyn und Bauer[11]) die Dissoziation des Kupfersulfids bei etwa 615°, nach Schmehl[12]) bei 630° beginnen.

Das System Kupfer-Sauerstoff.

In dem uns interessierenden Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 900° treten als Verbindungen nur Kupferoxydul und Kupferoxyd auf. Eine Mischkristallbildung zwischen Kupferoxydul und Kupferoxyd in festem Zustande ist nach den neuesten Untersuchungen von Vogel und Pocher[13]) unwahrscheinlich. Dagegen findet nach diesen Autoren eine Bildung von Mischkristallen zwischen Kupfer und Kupferoxydul in festem Zustande bis zu 0,8 % Kupferoxydul entsprechend 0,08 % Sauerstoff statt.

Kupferoxydul: In reinstem Zustande oberhalb 500° als rubinrot durchleuchtender Kristallit bekannt, soll Kupferoxydul nach Vogel und Pocher[13]) unterhalb einer Umwandlungstemperatur von 370° nicht mehr beständig sein, sondern — allerdings sehr langsam — ohne Verbrauch von Sauerstoff nach: $Cu_2O \rightarrow$ Mischkristall a + CuO zerfallen, wobei a ein Mischkristall auf der Kupferseite des Systems Cu - Cu_2O ist. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht zu Kupferoxyd. Bei 1235° schmilzt es ohne vorangehende Dissoziation unzersetzt.

Kupferoxyd: Kupferoxyd beginnt schon unterhalb 800° — wenn auch sehr schwach — zu dissoziieren. Die Dissoziation wird bei 1050° lebhaft, bei 1105° beträgt der Sauerstoffdruck bereits 1 at, Schmelzung tritt nicht ein. Die Dissoziation verläuft unter Bildung von Kupferoxydul nach

$$4\,CuO \rightleftarrows 2\,Cu_2O + O_2.$$

Da die Dissoziationstemperaturen weit oberhalb unserer Versuchstemperaturen liegen, ist auf diese Vorgänge keine Rücksicht zu nehmen.

Die Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen.

Die Zahl der Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen, die bei höherer Temperatur beständig sind, ist gering. Neben den normalen Sulfaten Kupro- und Kuprisulfat, von denen das erstere eine sehr fragwürdige Verbindung ist, gilt als einwandfrei bekannt nur das basische Sulfat von der Zusammensetzung $CuO \cdot CuSO_4$. Andere Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen basischen Charakters, die wohl noch in der Literatur angeführt werden[14]), sind in der Mehrzahl der Fälle aus wäßriger Lösung hergestellt, zersetzen sich beim Trocknen und sind insbesondere bei höheren Temperaturen nicht beständig.

Kuprosulfat. Bei den Schenckschen Untersuchungen[3]) über die Schmelzphase im System Cu_2S - $CuSO_4$ spielt Kuprosulfat als Träger des Schmelzvorganges, obwohl es nicht isoliert werden konnte, eine große Rolle. Bewiesen ist es lediglich durch einen Analogieschluß über das entsprechende Silbersalz.

Kuprisulfat. Das wasserfreie normale Kuprisulfat ist bis etwa 500° beständig. Bei höheren Temperaturen dissoziiert es und bildet als Endprodukt Kupferoxyd neben Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd. Die Dissoziation erfolgt nach der Gleichung:

$$CuSO_4 \rightleftarrows CuO + SO_3,$$

vielleicht unter Zwischenbildung des basischen Sulfats $CuO \cdot CuSO_4$. Der Partialdruck der Gasphase erreicht bei 825° eine Atmosphäre, wobei das frei werdende Schwefeltrioxyd zu Schwefeldioxyd und Sauerstoff dissoziiert. Nach L. Wöhler[15]), Reinders und Goudriaan[4]), Warlimont[16]) und Friedrich[17]) erfolgt die Dissoziation des normalen Sulfates in zwei Stufen über das basische Sulfat nach den Gleichungen

$$2\,CuSO_4 \rightleftarrows CuO \cdot CuSO_4 + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2 O_2)$$
$$CuO \cdot CuSO_4 \rightleftarrows 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2 O_2).$$

Die bisher bekannten Ergebnisse über die Dissoziation des Kuprisulfats seien zum Vergleich hier angeführt:

Zersetzungstemperatur des normalen Sulfates.

Nach Friedrich	Nach Wöhler	Nach Warlimont	Nach Reinders
740° in stehender Atmosphäre	735° im Vakuum	650° in bewegter Atmosphäre	810° im Vakuum

Zersetzungstemperatur des basischen Sulfates.

845° in stehender Atmosphäre	830° im Vakuum	— —	890° im Vakuum

Diese recht unbefriedigend übereinstimmenden Beobachtungen sollen später durch eigene Versuche geklärt werden.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhange noch, daß für die Zwischenbildung des basischen Sulfates als Ergebnis der ersten Stufe der Dissoziation des normalen Sulfates das Ostwaldsche Stufengesetz spricht. Dieses besagt, daß die Entspannung des instabilen Kuprisulfats nur stufenweise über die nächsten instabilen Phasen, die in bezug auf ihre Stabilität der Ausgangsphase am nächsten stehen (basisches Kuprisulfat), zur stabilen Phase Kupferoxyd erfolgt.

Das System Schwefel-Sauerstoff.

Im Verlauf der Arbeit wird das Gasgleichgewicht $SO_3 \rightleftarrows SO_2 + {}^1/_2 O_2$ eine Rolle spielen. Schon hier, in Verbindung mit der Dissoziation des Kuprisulfats sei deshalb festgestellt, wie bei diesem umkehrbaren Gleichgewichtsvorgang zwischen den gasförmigen, völlig miteinander mischbaren Stoffen in der homogenen Gasphase die Gaskonzentrationen bei gegebenen Temperaturen liegen.

An Stelle einer theoretischen Ermittlung der Gaskonstanten dieser Gleichung aus dem Massenwirkungsgesetz und als Temperaturfunktion nach Eucken und

6) Ferrum 11 (1913/14) S. 330.
7) Met. u. Erz 13 (1916) S. 252.
8) Amer. J. Science, Silliman (4) 43, S. 175.
9) Z. physik. Chem. 81 (1913) S. 129.
10) Z. anorg. allg. Chem. 190 S. 161.
11) Metallurgie 3 (1906) S. 73.
12) Diss. Darmstadt 1914.
13) Z. Metallkde. 21 (1929) S. 333.
14) Gmelin-Kraut: Band 6, S. 830 ff.; S. 1573 ff.
15) Ber. dtsch. chem. Ges. 41 (1908) S. 710.
16) Metallurgie 6 (1909) S. 132.
17) Metallurgie 7 (1910) S. 327.

Fried[18]) oder nach der Nernstschen Näherungsgleichung mit Werten, die aus den praktischen Untersuchungen von Bodenstein[19]) errechnet sind, seien hier direkt die Bodensteinschen Werte für die Zusammensetzung des Gasgemisches beim Erhitzen von Schwefeltrioxyd unter Atmosphärendruck nach Einstellung des Gleichgewichtes bei den angeführten Temperaturen wiedergegeben:

	Temperatur				
	400°	500°	600°	700°	800°
V-% SO_3	97,5	87,3	69,0	41,5	12,1
V-% SO_2	1,67	8,47	20,67	39,0	58,6
V-% O_2	0,83	4,23	10,33	19,5	29,3

Der Zerfall des Schwefeltrioxyds nach Einstellung des Gleichgewichtes ist also schon bei mittleren Temperaturen sehr weitgehend.

Um alle Reaktionsmöglichkeiten übersehen zu können — so das schon auf S. 7 erwähnte Auftreten von elementarem Schwefel in den Erhitzungsprodukten — sei auch eine eventuelle Dissoziation des Schwefeldioxyds nach

$$SO_2 \rightleftarrows {}^1/_2\, S_2 + O_2$$

in Erwägung gezogen. Durch Kombination verschiedener Gleichgewichtsbedingungen haben Lewis und Randall[20]) für die Dissoziationskonstante dieses direkt nicht meßbaren Vorganges folgende Beziehung aufgestellt:

$$D_{SO_2} = \frac{p^{1/2}_{S_2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_2}}$$

$$\log D_{SO_2} = -\frac{18\,215}{T} + 1{,}39 \log T - 0{,}61 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}068 \cdot 10^{-6}\, T^2 + 0{,}20.$$

Für die unten angeführten Temperaturen nimmt $\log D_{SO_2}$ folgende Werte an:

t °C	T abs.	$\log D_{SO_2}$
527	800	$0{,}02 \cdot 10^{-19}$
627	900	$0{,}57 \cdot 10^{-17}$
927	1000	$0{,}67 \cdot 10^{-12}$

Schließlich sei noch folgender Dissoziationsvorgang diskutiert.

$$3\, SO_2 \rightleftarrows {}^1/_2\, S_2 + 2\, SO_3.$$

Die Dissoziationskonstante lautet

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T^{\delta n} = \frac{p^2_{SO_3} \cdot p^{1/2}_{S_2}}{p^3_{SO_2}}.$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Umsetzung beträgt nach Neumann und Kunz[5]) bei 900°:

$$Kp = 2{,}5 \cdot 10^{-22}.$$

Beide Dissoziationsvorgänge sind unter normalen Bedingungen in unserem Versuchstemperaturbereich nicht zu erwarten.

b) Eigene Versuche.

Das System Kupfer-Schwefel.

Kupfersulfür. Als Ausgangmaterial steht ein kristallines Erzeugnis von Merck mit 79,54 % Cu; 20,38 % S; 0,15 % Fe zur Verfügung. Rechnerisch enthält es somit

98,04 % Kupfersulfür mit 78,29 % Kupfer.

Versuchsreihe aa. Erhitzen von Kupfersulfür im Stickstoffstrom (Tafel 1).

Der reine Kupfersulfüranteil des Eintrags bleibt im wesentlichen unverändert. Ein geringer Anfall an Kuprisulfat und Kupferoxydul ist wohl auf Umsätze der vorlaufenden Verunreinigungen — insbesondere wohl des Kupfersulfids — zurückzuführen, da die Kupfergehalte dieser Reaktionsteilnehmer ungefähr gleich sind. Oberhalb 650° liegt neben dem Kupfersulfür nur noch met. Kupfer vor. Der Austrag zeigt oberhalb 500° ein sehr stark gebackenes bis gesintertes Aussehen.

Versuchsreihe bb. Erhitzen von Kupfersulfür im Schwefeldioxydstrom (Tafel 2).

Der reine Kupfersulfüranteil bleibt zu etwa 95 % im Versuchstemperaturbereich unverändert. Der wohl nicht ganz sauerstofffreie Schwefeldioxdstrom bedingt mit steigender Temperatur eine geringe Bildung von Kuprisulfat und Kupfersulfid neben Kupferoxydverbindungen, wenn man nicht einen Umsatz nach

$$2\, Cu_2S + 2\, SO_2 = 3\, CuS + CuSO_4$$

als Ursache dieser Erscheinung heranziehen will. Oberhalb 355° setzt zwischen Kupfersulfür und primär gebildetem Kupfersulfat eine Reaktion ein, die zu Kupferoxydul führt. Mit dieser Sekundärreaktion geht wahrscheinlich eine Änderung in der strukturellen Beschaffenheit des Versuchsgutes parallel; dieses sintert von 355° ab zusammen und weist stellenweise Schmelzblasen auf.

Versuchsreihe cc. Erhitzen von Kupfersulfür im Luftstrom (Tafel 3).

Beim Erhitzen von Kupfersulfür im trockenen Luftstrom unter den geschilderten Versuchsbedingungen — möglichst große Oberfläche und geringe Schichtendicke bei hoher Strömungsgeschwindigkeit — sind folgende Vorgänge festzustellen:

Bis zu 300° findet in überwiegendem Maße eine Bildung von Kupferoxyd auf Kosten des Kupfersulfürs statt. Der Anfall an Kupferoxydul und Kuprisulfat in den schwach gebackenen Produkten ist gering, hat allerdings steigende Tendenz. Die angefallene Schwefeldioxydmenge steht zur Kupferoxyd-Kupfermenge etwa im Verhältnis 1 : 1. Als Hauptreaktion kommt demnach in Betracht:

$$Cu_2S + 2\, O_2 = 2\, CuO + SO_2$$

oder $2\, Cu_2S + 3\, O_2 = 2\, Cu_2O + 2\, SO_2$

und $2\, Cu_2O + O_2 = 4\, CuO.$

Mit steigender Temperatur zeigen sich zwischen dem nur oberflächlich gebildeten Kupferoxyd und der Bodenschicht in wachsendem Maße rötliche Bestandteile, die auf eine Reaktion zwischen Kupferoxyd und Kupfersulfür schließen lassen nach

$$Cu_2S + 6\, CuO = 4\, Cu_2O + SO_2\ *).$$

Von 300° bis 400° wird unter verstärktem Verbrauch von Kupfersulfür in überwiegendem Maße Kupferoxydul und in geringerem Kuprisulfat bei abnehmendem Kupferoxydgehalt erzeugt. Die Produkte werden fester, von 350° ab ist eindeutig eine Sinterung der Beschickung wahrzunehmen, oberhalb 360° treten die ersten Anzeichen einer Schmelzphase in der Beschickung auf. Die Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen enthaltende Oberflächenkruste schließt wahrscheinlich die Rest-

18) Z. Physik (1924) S. 36.
19) Z. Elektrochem., Bd. 11 (1905) S. 373.
20) Thermodynamik S. 506 bis 510, s. a. J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) S. 362.

*) s. S. 21.

Tafel 1.

Erhitzen von Kupfersulfür im Stickstoffstrom. (Einwaage 5,0000 g Cu_2S.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Wäßriger Auszug:					Lösung Ib. Rs. Ia mit einprozentiger, heißer HCl ausgezogen:					Lösung Ic. Aufgeschlossener, salzsäureunlöslicher Rückstand Ib:								Abgase:
			Kupri-Cu		S	S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	ges. Cu		S	Cu_2S errechnet aus S		Errechneter Gehalt an freiem S	Errechneter Gehalt an met. Cu		SO_2-S
				Proz. d. ges. Cu-Austr.	gefunden	Differenz		Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.			Proz. d. ges. Cu-Austr.			Proz. d. Cu_2S-Vorlaufs			Proz. d. ges. Cu-Austr.	
	°C	P_H	g		g	g	g		g		g	g		g	g		g	g		g
371	500	5,2	0,0075	0,2	0,0045	+ 0,0007	0,0205	0,5	0,0090	0,2	—	3,9400	99,1	0,9957	4,9431	99,3	0,0018	—	—	0,0023
372	550	5,2	0,0060	0,1	0,0040	+ 0,0010	0,0275	0,7	0,0050	0,1	—	3,9385	99,0	0,9907	4,9182	98,8	—	0,0110	0,3	0,0078
140	600	5,2	0,0050	0,1	0,0050	+ 0,0025	0,0585	1,5	0,0045	0,1	—	3,9090	98,3	0,9860	4,8949	98,3	—	—	—	0,0110
373	650	5,0	—	—	—	—	0,0090	0,2	0,0045	0,1	—	3,9635	99,7	0,9891	4,9103	98,6	—	0,0423	1,1	0,0134
374	700	6,0	—	—	—	—	0,0095	0,2	0,0045	0,1	—	3,9630	99,7	0,9857	4,8934	98,3	—	0,0553	1,4	0,0168
															4,9803	100,0				

Tafel 2.

Erhitzen von Kupfersulfür im stetigen Schwefeldioxydstrom. (Einwaage je Versuch: 5,0000 g Cu_2S.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter, wäßriger Auszug:					Lösung Ib. Rs. Ia mit heißer einprozentiger HCl ausgezogen:					Lösung Ic. Rs. Ib aufgeschlossen:			S-Verteilung im Rs. Ib: Cu_2S-S im Vorlauf = 100 %			Beschaffenheit des Erhitzungsproduktes
			ges. Cu		S	S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	ges. Cu		S	S als Cu_2S		S	
				Proz. d. ges. Cu-Austr.	gefunden	Differenz		Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.			Proz. d. ges. Cu-Austr.			Proz. d. ges. Cu-Austr.	frei[1])	
	°C	P_H	g		g	g	g		g		g	g		g	g		g	
220	260	5,5	0,0456	1,1	0,0303	+ 0,0073	0,0588	1,5	0,0425	1,1	—	3,8301	96,3	0,9990	4,9594	99,2	0,0329	schwach gebacken
221	295	5,5	0,0712	1,8	0,0280	— 0,0079	0,0688	1,7	0,0635	1,6	—	3,7736	94,9	1,0004	4,9664	99,3	0,0485	schwach gebacken
227	340	5,6	0,0694	1,7	0,0365	+ 0,0015	0,0840	2,1	0,0217	0,6	—	3,8020	95,6	0,9891	4,9103	98,2	0,0300	schwach gebacken
222	355	5,6	0,0750	1,9	0,0353	— 0,0025	0,1147	2,9	0,0228	0,6	—	3,7645	94,6	0,9857	4,8934	97,9	0,0361	gesintert, koksähnlich
226	395	5,3	0,0629	1,6	0,0311	— 0,0006	0,0423	1,1	0,0281	0,7	—	3,8437	96,6	0,9817	4,8736	97,5	0,0121	gesintert, koksähnlich
223	425	5,7	0,0453	1,1	0,0242	+ 0,0023	0,1242	3,1	0,0423	1,1	0,0045	3,7651	94,7	0,9837	4,8835	97,7	0,0340	gesintert, koksähnlich
224	475	5,9	0,0197	0,5	—	— 0,0099	0,1937	4,9	0,0027	0,1	—	3,7610	94,6	0,9526	4,7291	94,6	0,0039	gesintert, koksähnlich
228	490	5,4	0,0074	0,2	—	— 0,0037	0,1565	4,0	0,0017	0,1	—	3,8114	95,8	0,9640	4,7857	95,7	0,0026	gesintert, koksähnlich
225	545	5,6	0,0174	0,4	—	— 0,0088	0,1320	3,3	0,0068	0,2	—	3,8209	96,1	0,9590	4,7609	95,2	—	gesintert, koksähnlich

[1]) Errechneter freier Schwefel = Differenz des im Austrag gefundenen Cu_2S-S (Lösung Ic) vom theoretischen, dem Cu_2S-Cu (in Lösung Ic) entsprechenden Schwefelgehalt.

Tafel 3.

Erhitzen von Kupfersulfür im Luftstrom. (Einwaage je Versuch: 5,0000 g Cu_2S.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia: Kalter, wäßriger Auszug:					Lösung Ib: Rs. Ia mit heißer einprozentiger HCl ausgezogen:					Lösung Ic: Rs. Ib aufgeschlossen			Cu-Verteilung in Rs. Ib: Cu als met. Cu und Cu_2S-Cu errechnet aus dem Sulfid-S (Lsg. Ic) [1]:		
			ges. Cu		S	S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	ges. Cu		S	S als Cu_2S		
	°C	PH	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	gefunden g	Differenz g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	g	Proz. vom Cu_2S-Vorlauf	Cu met. g
170	250	6,3	0,0100	0,2	0,0020	—0,0030	0,0378	1,0	0,3521	8,9	0,0060	3,5771	89,9	0,9020	4,4779	89,56	0,0012
386	275	6,0	0,0095	0,2	0,0029	—0,0019	0,0719	1,8	0,2881	7,3	0,0083	3,6075	90,7	0,9098	4,5166	90,33	0,0007
171	295	6,2	0,0105	0,2	0,0040	—0,0013	0,0378	1,0	0,3769	9,5	0,0165	3,5109	88,3	0,8859	4,3980	87,96	—
387	300	6,0	0,0202	0,5	0,0092	—0,0010	0,1432	3,6	0,3113	7,9	0,0212	3,5023	88,0	0,8834	4,3856	87,71	—
172	315	6,3	0,0895	2,2	0,0455	+0,0003	0,5641	14,2	0,1169	3.0	0,0280	3,2071	80,6	0,8095	4,0187	80,37	—
173	330	6,0	0,0802	2,0	0,0450	+0,0044	0,5651	14,2	0,1172	2,9	0,0223	3,2145	80,8	0,8110	4,0261	80,52	—
383	350	5,9	0,0986	2,4	0,0431	—0,0066	0,6379	16,0	0,2158	4,6	0,0429	3,0247	76,0	0,7624	3,7849	75,70	0,0012
174	360	6,0	0,2760	6,9	0,1751	+0,0359	1,2409	31,2	0,1399	3,5	0,1069	2,3202	58,3	0,5850	2,9042	58,08	0,0010
389	375	5,9	0,2712	6,8	0,1253	—0,0115	1,2937	32,5	0,1904	4,9	0,1133	2,2217	55,8	0,5600	2,7801	55,60	0,0006
390	400	5,9	0,4386	11,0	0,2186	—0,0027	1,3196	33,2	0,2710	6,9	0,1024	1,9478	48,9	0,4902	2,4335	48,67	0,0025
175	420	5,7	0,6965	17,5	0,3677	+0,0163	1,1991	30,2	0,2858	7,2	0,0919	1,7956	45,1	0,4357	2,1630	43,26	0,0683
391	450	5,8	0,2075	5,2	0,1053	+0,0006	1,0066	25,3	0,9601	24,2	0,0658	1,8028	45,3	0,4222	2,0960	41,92	0,1290
392	500	5,8	0,1698	4,3	0,0865	+0,0008	0,8085	20,3	1,8683	47,0	0,0084	1,1304	28,4	0,2617	1,2992	25,98	0,0929
393	600	5,9	0,1440	3,6	0,0716	—0,0010	0,4212	10,6	2,9230	73,8	0,0079	0,4888	12,3	0,1201	0,5962	11,92	0,0127
394	700	6,0	0,1197	3,0	0,0596	—0,0008	0,1917	4,8	3,3005	83,0	0,0009	0,3650	9,2	0,0912	0,4528	9,06	0,0034

1) Theoretisches Cu_2S-Vorlaufen (aus Cu_2-S-Wert errechnet) = 100,0 %.

beschickung von dem Luftsauerstoff ab, so daß sich ohne Oxydationsmöglichkeiten Reaktionen innerhalb der Beschickung abspielen können, die ihrerseits durch das freiwerdende Schwefeldioxyd in Verbindung mit den als Kontaktsubstanz wirkenden Kupfer-Sauerstoffverbindungen den Sulfatanteil verstärken und besonders zu basischen Verbindungen führen

$$CuO + SO_2 + {}^1/_2 O_2 = CuSO_4 \text{ (Gleich.6+7, S.6)}$$
$$2\,CuO + SO_2 + {}^1/_2 O_2 = CuO \cdot CuSO_4 \text{ (Gl.7, S.6)}$$
$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4 \text{ (S. 14)}$$

Die durch die lange Erhitzungszeit gewährleistete Oxydationsmöglichkeit ist so groß, daß der überschüssige Luftsauerstoff das evtl. primär gebildete Kupferoxydul zum größten Teil zu Kupferoxyd weiter oxydiert.

Im Bereich von 400 ° bis 450 ° werden durch das Auftreten einer Schmelze die Reaktionsvorgänge wesentlich beschleunigt. Die Schutzwirkung der Oberflächenschicht fällt fort; die Produkte werden blasig-durchlässig und einheitlicher; eine Unterscheidung nach Reaktionszonen im Querschnitt ist unmöglich. Vom chemischen Standpunkte aus ist die Abnahme des Kuprisulfats und Kupfersulfürs bei einer entsprechenden Zunahme an Kupfer-Sauerstoffverbindungen kennzeichnend. Die im bisherigen Verlauf der Untersuchungen in wachsender Menge angefallenen Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen reagieren wohl zunächst mit der nächstliegenden Schicht zu Kupferoxyd nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2, \text{ s. S. 23,}$$

das angefallene Kupferoxyd weiter mit dem benachbarten Kupfersulfür nach

$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2, \text{ s. S. 21,}$$

und Schwefeldioxyd in Verbindung mit Kupferoxyd und dem Luftsauerstoff zu Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen und diese, in tieferen Zonen entstandenen Kupfer - Schwefel - Sauerstoffverbindungen mit dem restlichen Kupfersulfür nach

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_4O + 3\,SO_2, \text{ s. S. 29.}$$

Im geeigneten Temperaturbereich entsteht auch met. Kupfer nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2, \text{ s. S. 21,}$$

und begünstigt durch die durchlässige und blasige Beschaffenheit des Produktes, die eine gute Oxydation gewährleistet, zur Bildung von Kupferoxyd nach

$$2\,Cu + O = Cu_2O$$
$$Cu + CuO = Cu_2O$$
$$Cu_2O + {}^1/_2 O_2 = 2\,CuO.$$

Im Endprodukt liegt nur noch Kupferoxyd vor.

Bemerkenswert ist die Zähigkeit, mit der die letzten Bestandteile des Kupfersulfürs sich im Austrag halten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in der Schmelze gelöstes Schwefeldioxyd sich beim Abkühlen mit dem Bodenkörper umsetzt und durch Umkehrreaktionen als Abkühlungsreaktionsprodukt zu Kupfersulfür führt.

Die beobachtete Sinterung bzw. Schmelzung wird besprochen werden, wenn wir beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kuprisulfat dieselbe Erscheinung wiederfinden, die wahrscheinlich auf gleichen Ursachen beruht.

Das System: Kupfer-Sauerstoff.

Kupferoxydul. Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente Kupferoxydul von Merck mit 87,24 % (theoretisch 88,82 %) Cu. Dieses Originalprodukt riecht nach Petroleum und entwickelt beim Erhitzen über 400 ° dichte weißliche Dämpfe, die sich an den kalten Stellen der Versuchsanordnung zu einem weißlich-gelbem, dichten und feinen Beschlage niederschlagen. Die Benetzbarkeit und da-

mit das chemische Lösungsvermögen sind infolge dieser organischen Beimengung so ungünstig, daß es nötig ist, das Mercksche Erzeugnis 2 Stunden lang im Vakuum auf über 500 ° zu erhitzen und die anfallenden Dämpfe abzusaugen. Das dann gewonnene, schwach gebackene Kupferoxydul ist unter dem Mikroskop einheitlich, schwammig, blutrot und macht durchaus den Eindruck einer homogenen Masse. Es enthält 88,74 % Cu. Im Mörser feinst verrieben, wird es in einer dicht abgeschlossenen Flasche im Exsikkator aufbewahrt.

Durch Behandlung dieses Kupferoxyduls mit Silbernitratlösung läßt sich feststellen, daß mit zunehmender Lagerzeit der Gehalt an Kupro-Kupfer geringer und an Kupri-Kupfer größer wird. Damit parallel geht eine geringe Abnahme des gesamten Kupfergehaltes. Der analytische Befund zeigt nach halbjähriger Lagerung unter Luftabschluß nur noch 88,24 % gegenüber ursprünglich 88,74 % Cu.

Kupferoxyd. Als Ausgangsgut für die Versuche diente Kupferoxyd von Merck mit 79,40 % (theoretisch 79,77 %) Cu. Das Produkt ist kupferoxydulfrei, wie die Behandlung mit Silbernitratlösung beweist und zeigt unter dem Mikroskop ein einheitlich schwammiges Gefüge.

Die Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen.

Kuprosulfat. Mir ist es bei den verschiedenartigsten Versuchen nicht gelungen, ein Erhitzungsprodukt zu gewinnen, das nachweisbare Mengen an Kuprosulfat enthielt. Es erwiesen sich auch Verfahren, dieses Salz synthetisch als feste Verbindung zu erzeugen, als ergebnislos.

Weder die Anwesenheit von wasserlöslichem einwertigem Kupfer noch von überschüssigem Sulfat-Schwefel in der wässrigen Lösung berechtigen zu der Annahme, daß Kuprosulfat im Erhitzungsgut vorgelegen hat. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß die gelegentlich nachgewiesenen geringen Gehalte an einwertigem Kupfer in der wässrigen Lösung 1 a aus dem auf S. 16 erwähnten basischen Kupro-Kuprisulfat stammen, während der Schwefelüberschuß in dem wässerigen Auszuge ebensogut aus dem Zerfall des Kuprosulfats nach

$$Cu_2SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + Cu_2O$$

als auch aus dem Zerfall von basischen Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen herrühren kann.

Kuprisulfat. Als Ausgangsgut für das normale Sulfat diente ein kristalliertes $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ p. a. von Merck. Dieses Salz wurde bei 350 ° 4 h lang bei Unterdruck erhitzt, und der entstehende Wasserdampf durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Sicherheitshalber wurde das so erhaltene gebackene Erzeugnis feinst verrieben und in neutraler Atmosphäre nochmals 3 h lang auf 350 ° erhitzt. Das wasserfreie, so gewonnene Salz war schneeweiß, vollkommen wasserlöslich, locker und voluminös. Unter dem Mikroskop zeigte es ein einheitliches, homogenes, schwammig-durchlässiges Gefüge. In Alkohol war es vollkommen unlöslich. Nach analytischem Befund enthielt es 39,78 % Cu und 20,05 % S. Erhitzungskurven, die mit dem normalen wasserfreien Sulfat in neutraler Atmosphäre bei langsamer und möglichst gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit aufgenommen wurden, bewiesen, daß im Bereich von 300 ° bis 350 ° ein Vorgang unter Wärmeverbrauch stattfindet. Diese Beobachtung hat auch Friedrich[17]) gemacht, führte sie aber auf das Vertreiben der letzten Kristallwasseranteile zurück. Bei Verwendung eines vollkommen wasserfreien Produktes ergibt sich jedoch derselbe Tatbestand. Löst man dann das so gewonnene Erzeugnis in Wasser, so findet man, daß sich ein sehr geringer, weißlicher, trüber, schleimiger und schwer absetzbarer Niederschlag bildet, der bei Ansäuerung sofort in Lösung geht. Die Versuche, diesen Niederschlag einwandfrei zu analysieren oder ihn als Differenz zum Gelösten zu bestimmen, sind erfolglos geblieben.

Da während des Erhitzens auf 350 ° keine Gase entwichen sind und sich die Zusammensetzung des Erhitzungsgutes nicht geändert hat, so ist es wahrscheinlich, daß innermolekulare, Wärme verbrauchende Vorgänge diese Erscheinung bewirken. Man kann weiter folgern, daß die Atomgruppen im Kupfersulfat schon bei 350 ° eine große Beweglichkeit besitzen, diese Verbindung also recht reaktionsfähig sein muß.

Zur Klärung der Frage, ob Kupfersulfat direkt zu Kupferoxyd oder erst zu basischem Kuprisulfat dissoziiert, wurden mehrere Versuchsreihen angesetzt. Mein Bestreben war zunächst, die Bedingungen der festen Phasenreaktion

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

festzulegen. Findet tatsächlich im Temperaturgebiet der Versuche ein Umsatz hiernach statt, dann dürfte es kaum möglich sein, freies Kupferoxyd in den Dissoziationsprodukten nachzuweisen, da diese Verbindung mit überschüssigem Kuprisulfat (im Stabilitätsgebiet des basischen Kuprisulfats) weiter zum basischen Sulfat reagieren wird.

Leider mußte insofern unter ungünstigen Bedingungen gearbeitet werden, als ein Einwirken von Kupferoxyd auf Kuprisulfat im Zustande des Entstehens unter eindeutigen und einwandfreien Bedingungen nicht zu erreichen ist. Läßt sich aber auch dann basisches Sulfat in den Erhitzungsprodukten ohne gleichzeitige Gasentwicklung nachweisen, dann kann vorausgesagt werden, daß diese Reaktion lebhafter und intensiver erfolgen wird, wenn Kupferoxyd im Zustande des Entstehens vorliegt.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Mischungsverhältnissen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des übergeleiteten Gasstromes angesetzt, um den Einfluß der Atmosphäre beurteilen zu können.

Versuchsergebnisse.

Reihe AA: Erhitzen von Kupferoxyd und Kuprisulfat (Molverhältnis) 1:1 in neutraler Atmosphäre bei starker Strömungsgeschwindigkeit des gereinigten Stickstoffes (s. Tafel 4, Bild 4).

Der als Schwefeltrioxyd bzw. Schwefeldioxyd entwichene Schwefel wird als Differenz zum Vorlaufen ermittelt und ist bei der relativen Ungenauigkeit der Schwefelbestimmungen nicht absolut einwandfrei zu bewerten.

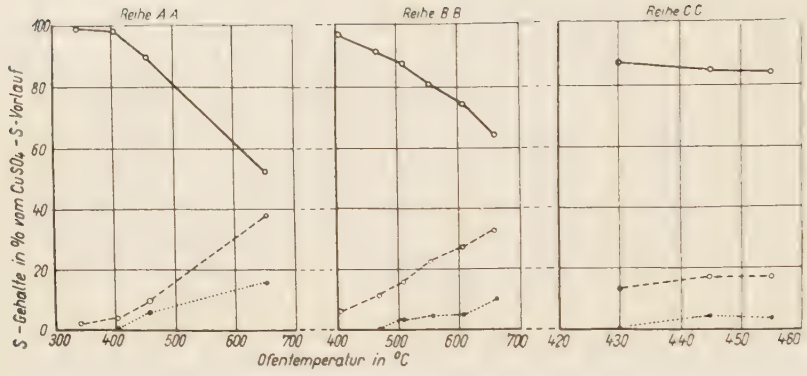


Bild 4. Erhitzen von Kupferoxyd mit Kupfersulfat im Stickstoffstrom.

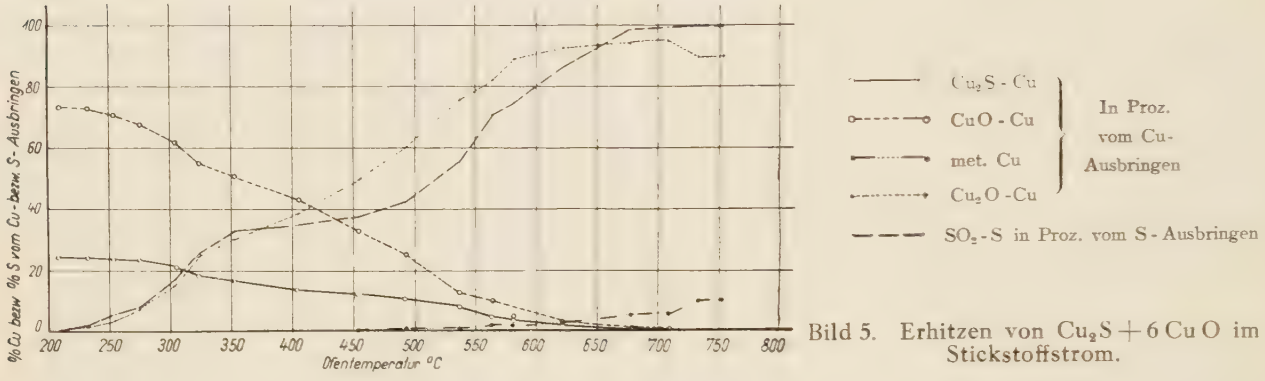


Bild 5. Erhitzen von $Cu_2S + 6\,CuO$ im Stickstoffstrom.

Die Ergebnisse beweisen, daß bis zu 450° basisches Sulfat anfällt, ohne daß im entsprechenden Maße ein schwefelhaltiges Gas entweicht. Da, wie später (Versuchsreihe DD) gezeigt werden wird, eine Dissoziation des normalen Sulfates erst oberhalb 500° zu erwarten ist, haben wir es zweifellos mit einer Reaktion der festen Komponenten Kupferoxyd und Kuprisulfat zu tun. Aber auch die bei höherer Temperatur anfallenden basischen Sulfatmengen sind nur zum kleinsten Teile als Dissoziationsprodukte zu bewerten. Der freiwerdende Schwefel in der Gasphase entspricht bei weitem nicht der Menge gebildeten basischen Sulfats.

Reihe BB: Erhitzen von Kupferoxyd und Kuprisulfat (Molverhältnis 1:1) bei geringer Strömungsgeschwindigkeit des gereinigten Stickstoffs (s. Tafel 4, Bild 4).

Das Reaktionsbild ist fast das gleiche. Auch hier erfolgt bis zu 500° die Bildung basischen Sulfats aus den festen Komponenten Kupferoxyd und Kuprisulfat. Interessant ist, daß sich diese Bildung in Form einer annähernd geraden Linie im Kurvenbilde kennzeichnet. Auch die oberhalb 500° beobachteten hohen Beträge an entstandenem basischen Sulfat stehen in keinem Verhältnis zur entwichenen Schwefeltrioxyd- bzw. Schwefeldioxydmenge, so daß auch hier Dissoziationsvorgänge nur einen untergeordneten Einfluß auf die Erzeugung von basischem Kuprisulfat ausüben können.

Unterschiede gegenüber der vorigen Versuchsreihe sind auf eine Verzögerung der Dissoziation infolge der geringen Gasströmungssgeschwindigkeit zurückzuführen.

Reihe CC: Erhitzen von Kupferoxyd und Kuprisulfat (Molverhältnis 2:1) bei geringer Strömungsgeschwindigkeit des gereinigten Stickstoffes (s. Tafel 4, Bild 5).

Die Ergebnisse entsprechen durchaus den bisherigen Beobachtungen. Die Kuprisulfatanteile der Beschickung sind in stärkerem Maße von Kupferoxydanteilen umgeben als in den beiden ersten Reihen. Daher nimmt wohl auch der Anfall an basischem Sulfat höhere Beträge an. Die Bildung basischen Sulfats scheint demnach begünstigt zu werden durch einen Überschuß einer der beiden Ausgangskomponenten.

Von Interesse ist wohl noch die Feststellung, daß sich beim Erhitzen von Kupferoxyd mit Kuprisulfat unter geeigneten Bedingungen einwertige Kupferverbindungen bilden können, eine Beobachtung, auf die in der Reihe DD näher eingegangen wird.

In diesem Zusammenhang seien noch kurz die Grundregeln für die Anlagerungsreaktionen nach der Tammannschen [21]) Theorie erläutert.

Die Temperatur, auf die das Ausgangsgemenge erhitzt wird, hat für jeden Stoff eine typische Minimalhöhe, damit die Atome und die Atomgruppen eine so große Beweglichkeit erlangen, daß sie einen Platzwechsel vornehmen können. Die Additionsreaktionen verlaufen nur in der Richtung, in der infolge der Reaktion Wärme entbunden wird. Die Bildungswärmen der entstehenden Verbindungen müssen sehr gering und die spezifischen Wärmen der Ausgangsprodukte von denjenigen der Reaktionsprodukte verschieden sein.

Die Anlagerungsreaktion zwischen Kupferoxyd und Kuprisulfat ist demnach mit einer sehr geringen positiven Wärmetönung verbunden. Sie

21) Z. anorg. allg. Chem. 149 (1925) S. 21.

Tafel 4.

Erhitzen von Kupferoxyd mit Kupfersulfat im Stickstoffstrom.

aa) $CuO : CuSO_4 = 1 : 1$; starke Strömungsgeschwindigkeit
bb) $CuO : CuSO_4 = 1 : 1$; geringe Strömungsgeschwindigkeit
cc) $CuO : CuSO_4 = 2 : 1$; geringe Strömungsgeschwindigkeit
} Einwaage je 5,0000 g Mischung.

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter, wäßriger Auszug:								Lösung Ib. Rs. Ia in heißer, einprozentiger HCl gelöst:					Rs. Ib	Abgas-S als Differenz zum S-Vorlauf ermittelt	S-Verteilung in den nach dem Erhitzen angefallenen Verbindungen und im Abgas:			Versuchsreihe
			Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	S	S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S			S-Vorlauf = 100 %			
				Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.	gefunden	theoretisch	Differenz		Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.				$CuSO_4$-S	$CuO \cdot CuSO_4$-S	Abgas-S	
	°C	PH	g		g		g	g	g	g		g		g		g	%	%	%	
375	345	5,8	—	—	1,2995	49,1	0,6488	0,6556	— 0,0068	—	—	1,3486	50,9	0,0185	—	0,0010	98,10	1,75	0,15	aa
376	405	5,7	—	—	1,2892	48,7	0,6421	0,6504	— 0,0083	—	—	1,3589	51,3	0,0245	—	0,0017	97,32	2,42	0,25	aa
377	455	5,6	0,0246	0,9	1,1545	43,6	0,5813	0,5949	— 0,0137	0,0182	0,7	1,4508	54,8	0,0607	—	0,0263	89,02	7,03	3,93	aa
378	655	5,6	—	—	0,6739	25,4	0,3304	0,3400	— 0,0096	—	—	1,9742	74,5	0,2497	—	0,0882	50,88	35,93	13,19	aa
379	400	5,8	—	—	1,2686	47,9	0,6387	0,6400	— 0,0013	—	—	1,3769	52,1	0,0265	—	0,0031	95,77	3,97	0,46	bb
380	465	5,7	0,0184	0,7	1,1751	44,4	0,6001	0,6021	— 0,0020	—	—	1,4546	54,9	0,0644	—	0,0038	90,09	9,64	0,57	bb
381	505	5,7	0,0494	1,9	1,0854	41,0	0,5709	0,5725	— 0,0016	0,0075	0,3	1,5058	56,8	0,0898	—	0,0076	85,67	13,44	1,14	bb
382	550	5,7	0,0075	0,3	1,0241	38,7	0,5189	0,5204	— 0,0015	0,0356	1,3	1,5809	59,7	0,1336	—	0,0158	77,87	20,00	2,36	bb
383	605	5,5	—	—	0,9562	36,1	0,4792	0,4824	— 0,0032	0,0075	0,3	1,6844	63,6	0,1694	—	0,0197	72,18	25,35	2,94	bb
384	655	5,5	—	—	0,8113	30,6	0,4066	0,4093	— 0,0027	—	—	1,8368	69,4	0,2040	—	0,0577	61,24	30,52	8,63	bb
160	430	5,3	0,0082	0,3	1,4130	57,0	0,7041	0,7170	— 0,0129	—	—	1,0613	42,7	0,1209	—	—	85,88	12,94	—	cc
161	445	5,3	0,0164	0,7	1,3649	54,9	0,7096	0,6969	+ 0,0127	0,0164	0,7	1,0848	43,6	0,1174	—	0,0206	83,47	15,58	2,47	cc
162	455	5,2	0,0538	2,2	1,3219	53,2	0,7090	0,6940	+ 0,0150	0,0182	0,7	1,0886	43,9	0,1159	—	0,0250	83,12	15,68	3,00	cc

Tafel 5.

Erhitzen von wasserfreiem Kupfersulfat im Stickstoffstrom. (Einwaage je Versuch: 5,0000 g $CuSO_4$.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter, wäßriger Auszug:								Lösung Ib. Rs. Ia mit heißer einprozentiger HCl gelöst:					Aus Gesamtanalyse errechnet: S-Verteilung in den einzelnen, im Erhitzungsprodukt angefallenen Verbindungen:				Abgase:	
			Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	S	S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	S-Vorlaufen = 100,0 %				SO_2-S	
				Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.	theoretisch	gefunden	Differenz		Proz. d. ges. Cu-Austr.		Proz. d. ges. Cu-Austr.		$CuSO_4$-S	$CuO \cdot CuSO_4$-S	$CuSO_4$-S	$CuO \cdot CuSO_4$-S		Proz. d. S-Vorlaufs
	°C	PH	g		g		g	g	g	g		g		g	%	%	% [1]	% [1]	g	
145	400	5,4	—	—	1,9328	97,3	0,9752	0,9894	+ 0,0142	0,0536	2,7	—	—	0,0074	98,72	0,74	97,31	2,16	0,0130	1,2
240	425	5,4	—	—	1,9260	96,7	0,9716	0,9883	+ 0,0167	0,0605	3,0	—	—	0,0025	98,61	0,25	96,95	1,92	0,0120	1,1
243	430	5,4	—	—	1,8966	95.5	0,9568	0,9827	+ 0,0259	0,0690	3,5	0,0211	1,1	0,0061	98,05	0,61	95,47	3,20	0,0086	0,8
239	450	5,3	—	—	1,8936	95,3	0,9553	0,9829	+ 0,0276	0,0930	4,7	—	—	0,0011	98,07	0,11	95,32	2,87	0,0186	1,9
143	500	5,3	—	—	1,7970	90,5	0,9066	0,9158	+ 0,0092	—	—	0,1896	9,5	0,0224	91,38	2,24	90,46	3,16	0,0595	6,0
168	550	5,2	0,0516	2,6	1,5688	79,1	0,7914	0,8328	+ 0,0414	0,1016	5,1	0,2606	13,2	0,0180	83,09	1,80	78,97	5,93	n. b.	
177	550	5,2	0,0276	1,4	1,6528	83,4	0,8338	0,8786	+ 0,0448	0,0188	0,9	0,2832	14,3	0,0612	87,67	6,11	83,19	10,58	n. b.	
178	550	5,2	0,0180	0,9	1,7948	90,5	0,9056	0,9300	+ 0,0244	0,0274	1,4	0,1426	7,2	0,0206	92,80	2,06	90,36	4,50	n. b.	
241	585	5,0	—	—	1,6816	84,7	0,8484	0,8608	+ 0,0124	0,0132	0,7	0,2917	14,7	0,0362	85,89	3,62	84,65	4,86	n. b.	
169	600	4,7	0,0180	0,9	1,6622	83,8	0,8386	0,8638	+ 0,0252	0,0242	1,7	0,2680	13,5	0,0378	86,19	3,78	83,67	6,29	n. b.	
176	660	5,3	—	—	1,3098	66,1	0,6606	0,7176	+ 0,0570	0,0260	1,3	0,6468	32,6	0,0718	71,60	7,17	65,91	12,85	n. b.	
242	680	5,0	—	—	1,4483	22,6	0,2262	0,2323	+ 0,0061	0,0158	0,8	0,5224	76,6	0,2057	23,17	20,53	22,57	21,13	n. b.	

1) Bas. Sulfat-S ermittelt aus S-Differenz (der Lösung Ia) + S-Wert (Lösung Ib).

fordert eine anormale Atomgruppenbeweglichkeit der beiden Reaktionsteilnehmer im Reaktionsbereich, die in dem vorliegenden Falle allein kaum durch die Temperaturerhöhung bedingt, vielmehr durch strukturelle Veränderungen innerhalb einer der beiden Ausgangskomponenten verursacht sein dürfte. Das sehr stabile Kupferoxyd kommt für Modifikationsänderungen kaum in Betracht. Hingegen sprechen alle Beobachtungen — wie Auftreten einer Diskontinuität der thermischen Kurve oberhalb 320 ° und entsprechende Bildung eines wasserunlöslichen Rückstandes — für eine Änderung in der Struktur des normalen Sulfats. Leider sind über diese Vorgänge keine exakten Aussagen mit den mir zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln zu machen.

Es scheint ferner nicht ausgeschlossen, daß analog dem Kupferoxyd auch Kupferoxydul sich an Kuprisulfat unter geeigneten Bedingungen anlagert. Das Vorkommen eines basischen Kupro-Kuprisulfats ist jedenfalls später einwandfrei bewiesen worden.

Die Tatsache einer unter geringer Wärmeentbindung sich abspielenden Anlagerungsreaktion zwischen Kupferoxyd und Kuprisulfat macht es erklärlich, daß in den Dissoziationsprodukten des normalen Sulfats — solange Kuprisulfat vorhanden ist und das gebildete basische Sulfat unzersetzt bleibt — kein freies Kupferoxyd auftreten kann. Wenn auch die Aussichten, den Nachweis einer einstufigen oder zweistufigen Dissoziation zu Kupferoxyd zu erbringen, äußerst gering sind, so habe ich doch Versuche in dieser Richtung angesetzt, die unerwartete Resultate brachten.

Tafel 6.

Erhitzen von wasserfreiem Kupfersulfat im Schwefeldioxydstrom.

(Einwaage je Versuch: 5,0000 g $CuSO_4$.)

Vers.-Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter wäßriger Auszug:								Lösung Ib. Rs. Ia mit heißer, einprozentiger Salzsäure behandelt:				Lösung Ic. Aufgeschlossener Rückstand Ib:		Aus Gesamtanalyse errechnet: S-Verteilung in den einzelnen Verbindungen des Erhitzungsproduktes:				
			Kupro-Cu		Kupri-Cu		S		S	Kupro-Cu		Kupri-Cu		S	met. Cu		S-Vorlaufen = 100 %				
							theoretisch	gefunden	Differenz											
	°C	p_H	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	g	g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	$CuSO_4$-S %	$CuO \cdot CuSO_4$-S %	$CuSO_4$-S [1] %	$\frac{CuO \cdot CuSO_4\text{-S}}{CuSO_4\text{-S}}$ [1]
230	245	5,2	0,0074	0,4	1,9836	99,6	1,0008	1,0068	+ 0,0060	—	—	—	—	—	—	—	100,23	—	99,63	0,60
237	300	5,2	0,0088	0,4	1,9822	99,6	1,0000	1,0008	+ 0,0008	—	—	—	—	—	—	—	99,63	—	99,55	0,08
235	325	5,3	0,0075	0,4	1,9835	99,6	1,0007	1,0005	— 0,0002	—	—	—	—	—	—	—	99,63	—	99,62	0,01
231	370	5,2	0,0037	0,2	1,9873	99,8	1,0026	1,0104	+ 0,0078	—	—	—	—	—	—	—	100,59	—	99,81	0,78
232	405	4,9	0,0047	0,2	1,9864	99,8	1,0022	1,0105	+ 0,0083	—	—	—	—	—	—	—	100,55	—	99,78	0,84
233	455	5,0	0,0136	0,7	1,9773	99,3	0,9976	1,0154	+ 0,0178	—	—	—	—	—	—	—	101,08	—	99,31	1,77
234	520	5,5	0,0159	0,8	1,9750	99,2	0,9964	1,0128	+ 0,0164	—	—	—	—	—	—	—	100,83	—	99,19	1,64
158	590	5,2	—	—	1,4970	75,0	0,7553	0,7815	+ 0,0262	0,0103	0,5	0,4886	24,5	—	—	—	77,80	—	75,19	2,61
157	700	5,3	n. b.	n. b.	1,2853	64,4	0,6485	0,6782	+ 0,0297	0,1580	7,9	0,3527	27,7	0,0702	—	—	67,52	6,99	64,55	9,99
156	800	5,3	n. b.	n. b.	0,6744	33,8	0,3402	0,3518	+ 0,0116	0,4033	20,2	0,7566	37,9	0,0267	0,1617	8,1	35,02	2,65	33,87	2,82

1) Bas. Sulfate ermittelt aus: S-Differenz (Lösung Ia) + S-Wert (Lösung Ib).

Reihe DD: Erhitzen von wasserfreiem Kuprisulfat im Stickstoffstrom bei ständigem Abtransport der Abgase (s. Tafel 5).

Ganz allgemein fällt das von der Menge und dem Druck des übergeleiteten Stickstoffs im Reaktionsprodukt unabhängige Auftreten von Kupro-Kupfer und in den Abgasen die Bildung von Schwefeldioxyd auf, schon bei Temperaturen, bei denen eine Dissoziation des normalerweise anfallenden Schwefeltrioxyd kaum erfolgen kann. Die Menge des gebildeten, zum Teil auch wasserlöslichen, einwertigen Kupfers, das mikroskopisch einwandfrei an der orange- bis ziegelroten Farbe, analytisch (wenn auch mengenmäßig nicht unbedingt einwandfrei, so doch qualitativ) vollkommen eindeutig durch den Verbrauch von Kaliumpermanganat bei der Oxydation von einwertigem zu zweiwertigem Kupfer und dann durch das Abscheiden von met. Silber bei Zugabe von Silbernitratlösung zum Erhitzungsprodukt nachgewiesen ist — hat bis zu 550 ° steigende Tendenz. Parallel geht mit ihr eine Bildung von Schwefeldioxyd. Zudem ist auffällig, daß das Auftreten von Kupro-Kupfer im Zusammenhang mit einem geringen Befund an basischem Sulfat steht. Nicht ausgeschlossen scheint es daher, daß ein basisches, wasserlösliches Salz von der Formel: $Cu_2O \cdot CuSO_4$ der Träger der einwertigen Kupferionen ist. Andere Bindungsmöglichkeiten für das $Cu^{\cdot}$, wie Kupro-

Tafel 7.

Erhitzen von wasserfreiem Kupfersulfat im Luftstrom. (Jeweilige Einwaage: 5,0000 g $CuSO_4$.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter, wäßriger Auszug:						Lösung Ib. Rs. Ia in heißer, einprozentiger HCl gelöst:					S-Verteilung in den im Erhitzungsprodukt angefallenen Verbindungen: S-Vorlauf = 100,0 %		
			Kupri-Cu		S	S	Kupro-Cu	Kupro-Cu		Kupri-Cu			$CuSO_4$-S	$CuO \cdot CuSO_4$-S	Abgas-S
				Proz. d. ges. Cu-Austr.	gefunden	Differenz				Proz. d. ges. Cu-Austr.	S				
	°C	p_H	g		g	g	g	g	%	g		g	%	%	%
185	400	5,5	1,9910	100,0	1,0155	+0,0111	—	—	—	—	—	—	101,09	—	—
186	450	5,4	1,9910	100,0	1,0177	+0,0133	—	—	—	—	—	—	101,32	—	—
187	500	5,3	1,9910	100,0	1,0205	+0,0161	—	—	—	—	—	—	101,60	—	—
188	550	5,3	1,9910	100,0	1,0135	+0,0091	—	—	—	0,0199	1,0	0,0120	100,90	1,19	—
189	605	5,2	1,9257	96,7	1,0081	+0,0366	—	–	—	0,0651	3,3	0,0110	100,36	1,10	—
190	625	5,2	1,8727	94,1	0,9709	+0,0261	—	–	—	0,1183	5,9	0,0207	96,66	2,06	1,28
191	660	5,5	1,2258	61,6	0,6646	+0,0498	—	—	—	0,7650	38,4	0,1002	66,16	9,98	23,86
192	705	5,6	0,6624	33,3	0,3350	+0,0008	—	—	—	1,3286	66,7	0,1679	33,35	16,71	49,94

sulfat dürften kaum eine Rolle spielen, denn Kuprosulfat ist unter normalen Bedingungen in neutraler Lösung außerordentlich leicht der Hydrolyse unterworfen und würde infolgedessen bei den geringen vorliegenden Mengen voraussichtlich quantitativ nach

$$Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4$$

zerfallen, so daß einwertiges Kupfer nicht im wässrigen Auszuge enthalten sein kann. Zudem dürfte die durch Hydrolyse frei werdende Schwefelsäure einen Rückstand von freiem, basischem Sulfat-Schwefel in der wässrigen Lösung nicht zulassen.

Unterschiede in der Menge angefallenen, einwertigen Kupfers bei den Versuchen 168, 177 und 178 beweisen, daß die Anheizdauer auf Versuchstemperatur oder die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs auf den Vorgang maßgebenden Einfluß ausüben müssen. Nun sind aber chemische Einwirkungen des Stickstoffs im Versuchstemperaturbereich ausgeschlossen; sicherheitshalber wurde zudem festgestellt, daß die Gasphase und der Bodenkörper weder Nitrite noch Nitrate enthalten. Der geringe Sauerstoffgehalt des Stickstoffs kann nur die Ursache einer Oxydation sein; reduzierend wirkende Bestandteile sind im Reaktionsraum nicht nachzuweisen gewesen. Es bleibt somit nur möglich, das Auftreten von Schwefeldioxyd mit der Bildung von Kuproverbindungen in Beziehung zu setzen.

Dafür sei folgende, allerdings nicht exakt beweisbare Arbeitshypothese aufgestellt:

Nach Untersuchungen von Bodenstein und Suzuki[22]) erfolgt die Dissoziation der Metallsulfate primär nach

$$MeSO_4 \rightleftarrows MeO + SO_2 + {}^1/_2O_2.$$

Erst sekundär stellt sich das Schwefelsäurekontaktgleichgewicht nach

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

ein, und schließlich folgt das Sulfatgleichgewicht

$$SO_3 + MeO \rightleftarrows MeSO_4.$$

Wenn nun im Primärvorgang bei nicht zu hoher Beschickungsschicht und raschem Abtransport der Gasphase der spez. leichtere Sauerstoff rascher weggeführt wird als das doppelt so schwere Schwefeldioxyd, dann kann, wenn der Sauerstoff entfernt ist, das restliche Schwefeldioxyd reduzierend auf die Charge wirken, und zwar wird die Reduktion am intensivsten an den Stellen der Beschickung festzustellen sein, die dem Angriff des freiwerdenden Sauerstoffs in dem an Sauerstoff angereicherten Gase am meisten entzogen sind, also in der Bodenschicht und an der dem Stickstoffstrom zugekehrten Schiffchenspitze. Tatsächlich entspricht diese Annahme auch den Beobachtungen.

Diese Arbeitshypothese würde folgendermaßen formuliert werden müssen

$$CuSO_4 \rightleftarrows CuO + SO_2 + {}^1/_2O_2,$$
$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4,$$
$$3(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 = (Cu_2O \cdot CuSO_4) + 3\,CuSO_4.$$

Für diese Annahme spricht praktisch, daß die Bildung von einwertigem Kupfer vom Auftreten des basischen Kuprisulfates begleitet ist, daß also der Bildung von einwertigem Kupfer eine solche von basischem Kuprisulfat vorangeht.

Der Stabilitätsbereich des basischen Kupro-Kuprisulfats ist begrenzt. Wenn schon reines Kupferoxydul mit Kuprisulfat ab 550 ° zu Kupferoxyd und Schwefeldioxyd nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$

reagiert, wird das vorliegende wesentlich unbeständigere Salz in stärkerem Maße dazu neigen müssen und ab 550 ° kaum noch Kupro-Kupfer im Erhitzungsprodukt zu erwarten sein.

Das sonstige Versuchsbild ist durchaus normal. Die Dissoziation des Kuprisulfats setzt bei etwa 450 ° ein und liefert basisches Sulfat neben den gasförmigen Produkten.

Reihe EE: Erhitzen von wasserfreiem Kuprisulfat im Schwefeldioxydstrom (Tafel 6).

Wenn die eben aufgestellte Arbeitshypothese richtig ist, dann müssen in dieser Reihe dieselben Erscheinungen zu beobachten sein, wobei allerdings zu beachten ist, daß das aus der Primärdissoziation in status nascendi vorliegende Schwefeldioxyd aktiver sein dürfte, als das verwendete Bomben-Schwefeldioxyd. Tatsächlich ist schon ab 200 ° das Auftreten von einwertigem Kupfer sowohl mikro-

22) Z. Elektrochem. 16 (1910) S. 912.

skopisch wie auch chemisch-analytisch nachzuweisen. Der gleichzeitige Überschuß an wasserlöslichem Schwefel deutet darauf hin, daß die Kuproionen an diesen Schwefel gebunden sind und daß das basische Kupro-Kuprisulfat zum mindesten in wässrigen Kuprisulfatauszuge löslich ist.

Reihe FF: Erhitzen von wasserfreiem Kuprisulfat im Luftstrom (Tafel 7).

Der beständig zugeführte Luftsauerstoff verhindert natürlich die Bildung eines Kuprosalzes bzw. es wird dieses Salz, falls es entsteht, sofort wieder zu Kuprisalz oxydiert.

Zusammenfassend sei angeführt, daß es nicht gelungen ist, den Nachweis einer ein- oder zweistufigen Dissoziation des normalen Sulfates zu Kupferoxyd zu erbringen, da evtl. gebildetes primäres Kupferoxyd sich mit unangegriffenem Kuprisulfat in Form einer festen Phasenreaktion zu basischem Kuprisulfat umsetzt. Hingegen konnte beim Erhitzen von Kuprisulfat unter geeigneten Bedingungen eine neue Kuproverbindung nachgewiesen werden. Dieses Kuprosalz ist ausgezeichnet durch eine orange- bis ziegelrote Farbe. Seine Löslichkeit in Wasser ist nicht geringer als in heißer einprozentiger Salzsäure. Es entsteht wahrscheinlich durch Einwirken von Schwefeldioxyd auf das basische Kuprisulfat. Oberhalb 500° dürfte es durch chemische Umsätze mit den vorlaufenden Kupferverbindungen verbraucht werden Die geringe Menge angefallenen Produktes und die störenden Einflüsse der übrigen unvermeidbaren Kupferverbindungen machten es unmöglich, nennenswerte Mengen gesondert herzustellen.

Hauptteil II.

Chemische Umsätze im Dreistoffsystem: Kupfer-Schwefel-Sauerstoff.

1. a) Das System Kupferoxyd-Kupfersulfür.

Theoretisch lassen sich beim Erhitzen von Kupferoxyd mit Kupfersulfür in neutraler Atmosphäre folgende Reaktionen konstruieren — unabhängig davon, ob es sich um selbständige Reaktionen in Form von primären Hauptreaktionen handelt oder ob kombinierte Sammelreaktionen vorliegen.

$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2 - 25{,}6$ kcal . . (1)
$3\,CuO + Cu_2S = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2 - 22{,}6$ kcal (2)
$6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2 - 13{,}6$ kcal. . (3)
$9\,CuO + Cu_2S = 5\,Cu_2O + CuSO_4 + 25{,}3$ kcal. (4)

Praktisch ergibt sich die wesentliche Frage, ob beim Erhitzen von Kupferoxyd mit Kupfersulfür zunächst allein Kupferoxydul oder ob Kupferoxydul neben met. Kupfer in stöchiometrischen Verhältnissen oder ob met. Kupfer direkt ohne Umweg über Kupferoxydul entstehen kann.

Im folgenden wird zunächst versucht, auf Grund theoretischer Überlegungen den wahrscheinlichsten Verlauf festzulegen. Vorweggeschickt sei, daß die Dampfdrucke von met. Kupfer, Kupferoxydul und Kupfersulfür im Temperaturbereich bis zu 800° so geringfügig sind, daß sie durchaus vernachlässigt werden können.

Überschlägig ist Reaktion 3 (nach 4) wärmetheoretisch am begünstigsten; denn zur Entwicklung von 1 Mol Schwefeldioxyd sind 13,6 kcal gegenüber dem etwa doppelt so großen Energieaufwand der anderen Reaktionen nötig. Damit übereinstimmend zeigen die Schwefeldioxydtensionen bei den einzelnen Versuchstemperaturen für Reaktion 3 die größten Werte. Die verschiedenen Möglichkeiten sind nachfolgend unter der Voraussetzung, daß sich die Vorgänge im abgeschlossenen, luftleeren Raum abspielen und sich Gleichgewichte einstellen können, näher beleuchtet.

Für die monovariante Reaktion 1 liegt unter der Annahme, daß die Bedingungen für eine Anwendung des Nernstschen Näherungssatzes erfüllt sind, daß insbesondere ein stabiles umkehrbares Gleichgewicht vorliegt, die Temperatur, bei der der Schwefeldioxyddruck den Druck einer Atmosphäre erreicht, bei 405°. ($-25600/4{,}571 \cdot Ts$*) $+ 1{,}75 \log Ts + 3{,}3 = 0$.) Dementsprechend muß auch die Menge angefallenen Kupfers bei dieser Temperatur namhafte Beträge annehmen.

Gegen den ungestörten Ablauf der Reaktion 1 spricht aber, daß sich das zunächst anfallende Kupfer mit Kupferoxyd zu Kupferoxydul nach

$$Cu + CuO = Cu_2O + 3{,}0 \text{ kcal}$$

umsetzen müßte, da diese mit einer positiven Wärmetönung verbundene Reaktion, zumindest in dem Beständigkeitsbereiche von Kupferoxydul, also oberhalb 500°, recht energisch verläuft (Vogel und Porcher)[13]). Im Bodenkörper liegt dann neben unverbrauchtem Kupferoxyd und Kupfersulfür nur Kupferoxydul vor; die Gasphase weist eine dem primär gebildeten Kupfer entsprechende Schwefeldioxydmenge auf. Ein Nebeneinanderbestehen der fünf Phasen: CuO, Cu_2S, Cu, Cu_2O, SO_2 in einem größeren Temperaturbereich ist unmöglich, da das Gleichgewicht nonvariant ist. Ändert man vom Nonvarianzpunkt ausgehend den Druck oder die Temperatur oder beide gleichzeitig, dann muß eine Phase verschwinden, in diesem Falle das met. Kupfer, weil der Umsatz, der zur Bildung von Kupferoxydul führt, ohne Wärmezufuhr vonstatten geht. Übrig bleiben dann die Phasen CuO, Cu_2S, Cu_2O, SO_2. Erst dann, wenn alles Kupferoxyd — auch auf Umwegen — zu Kupferoxydul umgesetzt ist, wenn nur noch Kupfersulfür und Kupferoxydul im Bodenkörper übrig sind, kann eine weitere Reaktion zwischen Kupfersulfür und Kupferoxydul einsetzen nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 - 31{,}6 \text{ kcal},$$

die schließlich zu met. Kupfer führt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß das met. Kupfer sich zunächst direkt nach der Reaktion 1 bildet und sich unbeeinflußt im Bodenkörper anreichert, ist demnach äußerst gering.

Die Reaktion 2, die lediglich als kombinierte Reaktion zu werten ist, ist nonvariant; die fünf Phasen können nur in einem Punkte, dem Nonvarianzpunkte, nebeneinander beständig sein.

Die Reaktion 3 ist monovariant. Nach der unter den üblichen Vorbehalten angewandten

*) Ts = Temp., 100 SO_2 = 1 at.

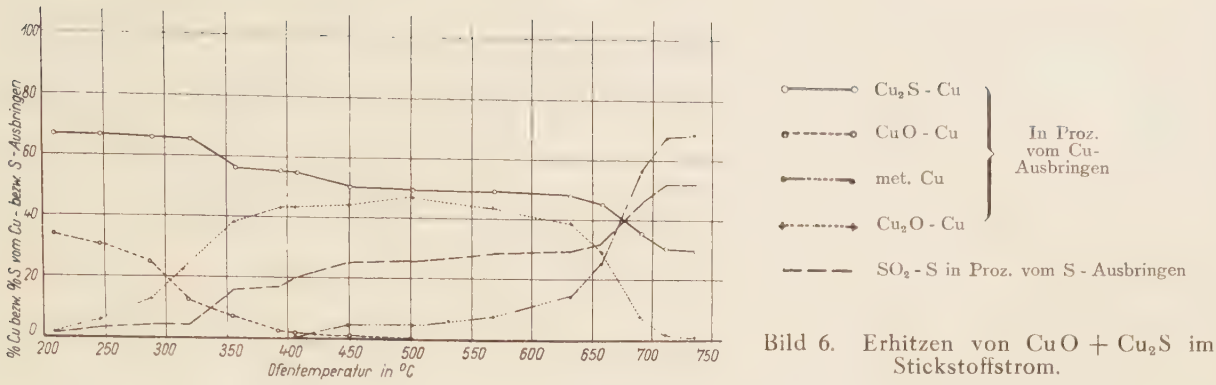


Bild 6. Erhitzen von $CuO + Cu_2S$ im Stickstoffstrom.

Nernstschen Näherungsformel erreicht der Schwefeldioxyd-Gasdruck bereits bei 108° den Druck einer Atmosphäre, die Reaktion muß zumindest bei sehr tiefen Temperaturen einsetzen.

Da von den verschiedenen Zustandsänderungen im System: $CuO - Cu_2S$ diejenige zum beständigsten Endzustand führt, die von der größtmöglichen Arbeitsleistung begleitet ist, ist ein Reaktionsverlauf nach Gleichung (3) am wahrscheinlichsten.

Eine Störung durch die Sekundärreaktion

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 - 31{,}6 \text{ kcal}$$

ist nicht zu befürchten, denn dieser Umsatz erfordert einen fast zweieinhalbfachen Wärmeaufwand, dürfte also erst bei wesentlich höheren Temperaturen einsetzen, bei denen der Vorgang nach 3 bereits abgeschlossen ist.

Die ohne Gasentwicklung verlaufende Reaktion 4 sollte, da sie mit einer positiven Wärmetönung verbunden ist, bei sehr tiefen Temperaturen beginnen. Der Bodenkörper müßte die vier Phasen CuO, Cu_2O, Cu_2S und $CuSO_4$ enthalten. Da diese Verbindungen — wie sich später herausstellen wird — oberhalb 350° nicht nebeneinander beständig sind, kommt dieser Reaktion als Hauptreaktion keine Bedeutung zu.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß als Endprodukt der Umsetzung zwischen Kupferoxyd und Kupfersulfür Kupferoxydul zu erwarten ist, und daß erst nach Verschwinden des Kupferoxyds bei genügendem Überschuß an Kupfersulfür met. Kupfer anfallen kann.

Versuchsergebnisse.

Untersucht wurden folgende Mischungsreihen

$6\,CuO + Cu_2S$ entsprechend Gleichung (3),
$CuO + Cu_2S$ entsprechend Gleichung (1) mit 100 % Cu_2S-Überschuß.

Versuchsreihe $6\,CuO + Cu_2S$ (Bild 5). Praktisch setzt die Bildung von Kupferoxydul bei 230° ein, nimmt bis gegen 610° (94 % des Kupfervorlaufs liegen hier als Kupferoxydul-Kupfer vor) langsam und stetig zu und klingt dann — durch sekundäre Reaktionen beeinflußt bzw. gestört — allmählich ab. Eine grundsätzliche Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Erwartungen ist zweifellos bis 610° vorhanden. Zu klären wäre noch die in untergeordnetem und schwankendem Maße stattfindende Bildung von met. Kupfer, normalem und basischem Kupfersulfat.

Der beobachtete Kupferanfall ist, wenn er geringere Beträge annimmt, wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten in der analytischen Bestimmung, bei größeren Beträgen wohl auf Zwischenreaktionen zurückzuführen. Der Gehalt an met. Kupfer im Erhitzungsprodukt wurde als Differenz vom gesamtsäureunlöslichen Kupfer und dem Kupfersulfür-Kupfer ermittelt, das Kupfersulfür - Kupfer aus dem Sulfid-Schwefel bestimmt. Naturgemäß ist die Genauigkeit der Schwefelbestimmung im Bromsalzsäureaufschluß wesentlich geringer als die Kupferbestimmung. Die durchaus innerhalb der gestatteten Fehlergrenzen sich bewegenden Abweichungen bei der Sulfid - Schwefelbestimmung werden dann durch den Umrechnungsfaktor Cu_2S—Cu: Cu erheblich verstärkt und bedingen die Differenz zwischen dem tatsächlich vorhandenen, analytisch ermittelten Kupfersulfür-Kupferwert und dem aus dem Sulfid-Schwefel errechneten Kupfersulfür - Kupferwert. Nimmt jedoch das so bestimmte met. Kupfer namhafte Beträge an, die aus dem Rahmen der erlaubten analytischen-rechnerischen Differenzen fallen, ist met. Kupfer also tatsächlich analytisch nachgewiesen, dann muß es durch Zwischenreaktionen angefallen sein.

Charakteristisch für diese Fälle ist, daß die Ofentemperatur hierbei oberhalb 600° liegt, also Bedingungen vorliegen, bei denen die Reaktion

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$

lebhafter stattfindet (s. S. 21/22).

Wahrscheinlich reiht sich dann eine sekundäre Reaktion nach der oben erwähnten Gleichung unmittelbar an die primäre an mit der Wirkung, daß das Kupfersulfür rasch aufgebraucht wird und nur noch Kupferoxyd, Kupferoxydul und met. Kupfer im Erhitzungsprodukt vorliegen. Nun reagiert aber Kupferoxyd mit met. Kupfer nach

$$CuO + Cu = Cu_2O,$$

so daß im Endprodukt nur Kupferoxydul neben met. Kupfer festgestellt werden konnte.

Versuchsreihe $CuO + Cu_2S$ (Bild 6). Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse ist zu erwarten, daß sich Kupferoxyd zunächst mit Kupfersulfür zu Kupferoxydul umsetzt und daß sekundär das angefallene Kupferoxydul mit dem überschüssigen Kupfersulfür eine neue Reaktion eingehen wird.

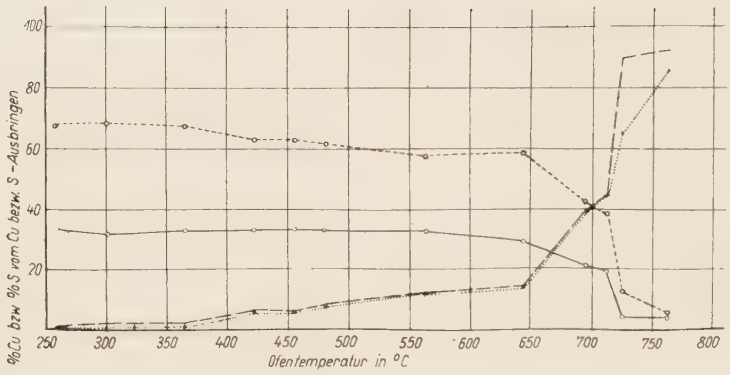


Bild 7. Erhitzen von $Cu_2S + 2\,Cu_2O$ im Stickstoffstrom.

Tatsächlich findet auch bis etwa 400 ° die Umsetzung

$$6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2$$

in erwartetem Maße bei etwas größerer Reaktionsgeschwindigkeit statt, wahrscheinlich eine Folge des Kupfersulfürüberschusses, der eine innige Berührung des gesamten vorgelaufenen Kupferoxyds mit dem Kupfersulfür sicherstellt. Von 400 ° ab — der Kupferoxydanteil ist inzwischen bis auf einen geringen Rest verbraucht worden — beginnt dann die sekundäre Reaktion zwischen Kupferoxydul und dem überschüssigen Kupfersulfür, die zunächst langsam, dann von 600 ° ab mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit zu met. Kupfer führt. Das Verhältnis umgesetztes $Cu_2S : Cu_2O$ entspricht hierbei etwa 1 : 2, der Anfall an met. Kupfer kommt der Summe des Kupfersulfür - Kupfer + Kupferoxydul-Kupfer nahe, die Reaktion dürfte demnach der Formel

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$

entsprechen. Der bedeutende Unterschied im Energieaufwand zur Erzeugung von je 1 Mol Schwefeldioxyd erklärt es, daß die Reaktionen nacheinander einsetzen und nicht parallel vor sich gehen. Jetzt läßt sich auch der Reaktionsverlauf formulieren:

$$6\,CuO + 6\,Cu_2S = 4\,Cu_2O + 5\,Cu_2S + SO_2 \quad (1)$$
$$4\,Cu_2O + 5\,Cu_2S = 3\,Cu_2S + 12\,Cu + 2\,SO_2 \quad (2)$$
$$6\,CuO + 6\,Cu_2S = 3\,Cu_2S + 12\,Cu + 3\,SO_2 \quad (1 + 2)$$

Von unbedeutenden Nebenreaktionsfolgen abgesehen, müßte also der Bodenkörper — im Augenblick, wo Kupferoxyd restlos verbraucht ist — aufweisen:

55,55 % Kupfersulfür-Kupfer neben
44,44 % Kupferoxydul-Kupfer

bei einer Schwefeldioxyd-Schwefelentwicklung von 16,66 % des Schwefelvorlaufs. Tatsächlich kommt der bei 403 ° erhaltene Bodenkörper diesen Bedingungen außerordentlich nahe.

Als Endergebnis der beiden Reaktionen 1 u. 2 sollte im Austrag 33,33 % unverbrauchtes Kupfersulfür-Kupfer neben 66,66 % met. Kupfer bei einer entwichenen Schwefeldioxyd-Schwefelmenge von 50 % des Schwefelvorlaufs vorliegen, Werte, die die Versuche bei 707 und 730 ° zeigen.

Andere Nebenreaktionen sind im Verlaufe dieser Versuchsreihe nur in geringem Maße aufgefallen. Bei mittleren Temperaturen sind in einigen Fällen geringe Mengen an normalem und basischem Sulfat zu beobachten, Erscheinungen, auf die am Schlusse dieses Teiles noch eingegangen wird.

Zur abschließenden Klärung über das System: CuO-Cu_2S seien die Versuche 354 und 355 angeführt, in denen Kupferoxyd mit Kupfersulfür in wechselnden Molverhältnissen bei 710 ° in neutraler Atmosphäre zusammen erhitzt wurden. Die Bodenkörper sollten als Ergebnis der Reaktionen nach den bisherigen Untersuchungen folgende theoretische Zusammensetzung aufweisen.

Versuch 354:

$3\,CuO + Cu_2S$ (s. Tafel 8).
$6\,CuO + 2\,Cu_2S = 4\,Cu_2O + Cu_2S + SO_2$
$4\,Cu_2O + Cu_2S = 2\,Cu_2O + 6\,Cu + SO_2$
$6\,CuO + 2\,Cu_2S = 2\,Cu_2O + 6\,Cu + 2\,SO_2$

entsprechend:
40 % des Kupfervorlaufs als Kupferoxydul-Kupfer;
60 % des Kupfervorlaufs als met. Kupfer
bei einer Schwefeldioxyd - Schwefelentbindung von 100 % des Schwefelvorlaufs.

Versuch 355:

$9\,CuO + Cu_2S$ (s. Tafel 8).
$9\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + 3\,CuO + SO_2$

entsprechend:
72,72 % des Kupfervorlaufs als Kupferoxydul-Kupfer;
27,27 % des Kupfervorlaufs als Kupferoxyd-Kupfer
bei einer Schwefeldioxyd-Schwefelentbindung von 100 % des Schwefelvorlaufs.

In der Tat kommen die Versuchsergebnisse, wie die in der Tafel 8 angeführten Analysenwerte beweisen, diesen Berechnungen nahe.

1. b) Das System Kupferoxydul-Kupfersulfür.

Die Reaktion

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 \quad \text{(Bild 7)}$$

ist schon früher mehrfach erwähnt worden. Sie gilt als Musterbeispiel einer umkehrbaren isotropen Gleichgewichtsreaktion, da sie ohne Auftreten einer flüssigen Phase verläuft und Lösungen oder Mischkristalle der einzelnen Komponenten nicht gebildet werden sollen. Sie ist monovariant, die Koexistenz der vier Phasen ist durch die Erfüllung der einen Beziehung $f\,(T, P) = 0$ gewährleistet. Theoretisch erreicht nach dem Nernstschen Näherungssatze die Schwefeldioxyd-Tension bei 550 ° den Druck einer Atmosphäre.

$$-31\,600/4{,}571\,Ts + 1{,}75 \log Ts + 3{,}3 = 0.$$

Nach Schenck liegt dieser Punkt bei 725°, nach Reinders und Goudriaan wesentlich tiefer, bei etwa 600°.

Bei meinen Versuchen setzt die Bildung von met. Kupfer und damit das Auftreten von Schwefeldioxyd bereits bei 300°, allerdings in ganz geringem Maße, ein. Bis etwa 600° verläuft die Reaktion zwar noch langsam, jedoch stetig, erst von 640° ab wird sie lebhaft und ist bei 720° praktisch abgeschlossen.

Auffallend und nicht den bisher bekannten Tatsachen entsprechend ist das Auftreten von elementarem Schwefel im Verlaufe der Reaktion, und zwar schon bei tiefen Temperaturen. Hierauf wird am Schluß dieser Arbeit noch eingegangen werden (s. S. 30).

Zur endgültigen Klärung des Reaktionsverlaufs im System Cu_2O - Cu_2S wurden zwei weitere Versuche angesetzt, und zwar wurden

bei Versuch 356: $Cu_2S + Cu_2O$
bei Versuch 357: $Cu_2S + 4\,Cu_2O$

im neutralen Gasstrom bei 750° unter den üblichen Bedingungen erhitzt. Nach den bisherigen Überlegungen müssen die Reaktionen wie folgt verlaufen.

Versuch 356:

$$2\,Cu_2S + 2\,Cu_2O = Cu_2S + 6\,Cu + SO_2,$$

Versuch 357:

$$Cu_2S + 4\,Cu_2O = 6\,Cu + 2\,Cu_2O + SO_2$$

Als Endergebnis dieser Umsätze müssen in den Erhitzungsprodukten enthalten sein:

in Versuch 356:
- 25 % des Kupfervorlaufs als Kupfersulfür-Kupfer;
- 75 % des Kupfervorlaufs als met. Kupfer;
- bei einem Schwefeldioxyd - Schwefel - Anfall von 50 % des Schwefelvorlaufs;

in Versuch 357:
- 60 % des Kupfervorlaufs als met. Kupfer;
- 40 % des Kupfervorlaufs als Kupferoxydul-Kupfer;
- bei einem Schwefeldioxyd - Schwefel - Anfall von 100 % des Schwefelvorlaufs.

Die bei 750° erhaltenen Erhitzungsprodukte haben annähernd diese Zusammensetzung (Tafel 8) und entsprechen somit den Voraussetzungen.

Zusammenfassung.

Im System CuO - Cu_2S findet unabhängig vom Mischungsverhältnis der beiden Ausgangsverbindungen beim Erhitzen im neutralen Gasstrom und bei ständiger Abführung der Abgase als primäre Hauptreaktion mit steigender Temperatur lediglich die Umsetzung

$$6\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu_2O + SO_2$$

statt. Das gebildete Kupferoxydul kann bei höheren Temperaturen (oberhalb 400°) mit überschüssigem Kupfersulfür zu met. Kupfer reagieren oder aber es bleibt das Kupferoxydul neben überschüssigem Kupferoxyd unverändert erhalten. Das met. Kupfer kann also nur auf dem Umwege über das Oxyd des einwertigen Kupfers gewonnen werden.

Die Reaktion zwischen Kupferoxydul und Kupfersulfür verläuft nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2.$$

Tafel 8.

Erhitzen von: Versuch 354. $Cu_2S + 3\,CuO$ } oberhalb 700° C im Stickstoffstrom
Versuch 355. $Cu_2S + 9\,CuO$ }
Versuch 356. $Cu_2S + Cu_2O$ }
Versuch 357. $Cu_2S + 4\,Cu_2O$ }

(Jeweilige Einwaage: 5,0000 Mischung.)

Vers. Nr.	Ofentemperatur	Lösung Ia. Kalter, wäßriger Auszug:				Lösung Ib. Rückstand Ia mit heißer, einprozentiger HCl behandelt:					Lösung Ic. Aufgeschlossener Rückstand Ib				Aus dem Sulfid-S (Lösung Ic) errechnete Gehalte an (Cu_2S-Cu und met. Cu im Erhitzungsprodukt:				Abgase:	
						Kupro-Cu		Kupri-Cu			ges. Cu				Cu_2S-Cu		met. Cu		SO_2-S	
	°C	p_H	$Cu^{\cdot}$ g	$Cu^{\cdot\cdot}$ g	S g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	S g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	S g	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. Cu-Austr.	g	Proz. d. ges. S-Ausbringens
354	710	5,9	—	—	—	1,5699	39,5	0,0209	0,5	—	2,3820	60,0	—	2,3820	60,0	—	—	0,4076	99,9
355	710	6,1	—	—	—	2,9030	73,1	1,0683	26,9	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1853	99,7
356	750	6,2	—	—	—	0,0178	0,4	0,0222	0,6	—	4,1429	99,0	0,2580	3,1199	74,5	1,0230	24,5	0,2785	51,9
357	750	6,2	—	—	—	1,7147	39,7	0,0341	0,8	—	2,5686	59,5	—	—	—	2,5686	59,5	0,2208	99,6

Sie tritt bei den herrschenden Bedingungen erst oberhalb 600 ° in Erscheinung und ist praktisch bei etwa 750 ° vollkommen abgeschlossen. Etwaige Überschüsse an Kupfersulfür oder Kupferoxydul gegenüber den formelgerechten Mengen bleiben unverändert erhalten, da sie in diesem Versuchstemperaturbereich auf das Erhitzungsprodukt met. Kupfer keinen Einfluß ausüben können. Um zu entscheiden, ob die Reaktion

$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$ (vgl. S. 6/7)

eine umkehrbare Gleichgewichtsreaktion darstellt, habe ich einen Vakuumversuch (Nr. 383) mit einer Ausgangsmischung von 1 Mol Kupfersulfür auf 6 Mol Kupferoxyd angesetzt und folgende Beobachtungen gemacht:

Bis etwa 400 ° war ein normaler Anstieg der Schwefeldioxyd-Drucke festzustellen; bei etwa 400 ° sank der Schwefeldioxyd-Druck bei konstanter Erhitzungstemperatur erheblich; es muß also eine Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und dem Bodenkörper auf Kosten des Schwefeldioxyds stattgefunden haben. Die sich dann einstellenden Gasspannungen erforderten bis zur Gleichgewichtseinstellung eine sehr lange Zeitdauer und die gefundenen Werte ließen sich schließlich in keinen Zusammenhang mehr bringen, so daß der Versuch bei 600 ° abgebrochen und der Heizstrom abgestellt wurde. Das im Vakuum abgekühlte Produkt wies nach dem Analysenbefund 3,51 % wasserlöslichen Schwefel aus; es enthielt daneben — nur qualitativ festgestellt — etwas Kupfersulfür, in der Hauptsache Kupferoxydul. Die Reaktion ist also keine stabile, umkehrbare Gleichgewichtsreaktion, weil das Reaktionsprodukt im abgeschlossenen Raum mit der Gasphase reagieren muß, entweder nach

$$2\,Cu_2O + 3\,SO_2 = Cu_2S + 2\,CuSO_4$$

oder nach

$$3\,CuO + SO_2 = Cu_2O + CuSO_4$$

(weniger wahrscheinlich)

oder nach

$$6\,Cu + SO_2 = Cu_2S + 2\,Cu_2O$$

Welche von den drei Reaktionen tatsächlich möglich ist, wird später entschieden werden. Der Kupfersulfürgehalt im Erhitzungsprodukt nach der Abkühlung läßt den Umsatz zwischen Kupferoxydul und der Gasphase am wahrscheinlichsten erscheinen.

2. a) Das System Kupfer-Kuprisulfat.

Theoretisch lassen sich beim Erhitzen von Kupfer mit Kuprisulfat in neutraler Atmosphäre folgende Reaktionen konstruieren — unabhängig davon, ob es sich um selbständige chemische Umsätze als Hauptreaktionen oder nur um Sammelgleichungen handelt.

$CuSO_4 + Cu = Cu_2SO_4$ . . . . . (1)
$CuSO_4 + Cu = Cu_2O + SO_3 - 47{,}3$ kcal . (2)
$CuSO_4 + 3\,Cu = 2\,Cu_2O + SO_2 - 29{,}9$ kcal (3)
$CuSO_4 + 9\,Cu = 4\,Cu_2O + Cu_2S + 1{,}7$ kcal (4)
$CuSO_4 + Cu = 2\,CuO + SO_2 - 35{,}9$ kcal (5)

Im folgenden soll versucht werden, auf Grund theoretischer Überlegungen den wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf festzulegen.

Ein Reaktionsverlauf nach Gleichung 1, der ohne Gasentwicklung zum Kuprosulfat führt, ist nach dem auf Seite 13 Gesagten unwahrscheinlich

Die Reaktion 2, die zur Erzeugung von 1 Mol Schwefeltrioxyd einen hohen Wärmeaufwand erfordert, könnte nur dann stattfinden, wenn man ein Einwirken der Gasphase auf den Bodenkörper verhindert, da die unter Wärmeentwicklung ablaufenden Nebenreaktionen

$Cu_2O + SO_3 = 2\,CuO + SO_2 + 11{,}4$ kcal
$2\,Cu + SO_3 = Cu_2O + SO_2 + 17{,}4$ kcal

störend wirken müssen.

Nach der Reaktion 3 ist der geringste Wärmeaufwand zur Erzeugung von 1 Mol Schwefeldioxyd innerhalb dieser Reihe nötig. Die Reaktion kann nur dann ungestört verlaufen, wenn die Bildung von Kupferoxydul aus dem vorlaufenden Kupfersulfat und Kupfer leichter erfolgt als eine eventuelle Umsetzung zwischen dem gebildeten Kupferoxydul und dem vorhandenen Kupfersulfat.

Die, der Wärmetönung nach, nicht unwahrscheinliche Umsatzmöglichkeit 4 dürfte als Hauptreaktion keinerlei praktische Bedeutung gewinnen.

Es ist nämlich weder

Kupferoxydul neben Kupfersulfür (s. S. 21) noch Kupfersulfür neben Kupfersulfat (s. S. 29) noch Kupferoxydul neben Kupfersulfat (s. S. 26) oberhalb 350 ° beständig. Jedoch ist vielleicht damit zu rechnen, daß die Reaktion 4 unter geeigneten Bedingungen bei Abkühlungsvorgängen im System: Cu_2O — Cu_2S wieder gefunden werden kann.

Die monovariante Reaktion 5 ist als Hauptreaktion unwahrscheinlich, denn nach ihr sind zur Erzeugung von 1 Mol Schwefeldioxyd etwa 20 % Energieaufwand mehr nötig als nach dem Umsatz 3. Zudem erfolgt der Übergang von met. Kupfer zum Kuprioxyd nach den bisherigen Ergebnissen nur über das Kuprooxyd.

Von diesen fünf Reaktionsmöglichkeiten ist demnach Reaktion 3 die aussichtsreichste. Die folgenden Versuche werden entscheiden, nach welchem Schema die Reaktion tatsächlich verläuft.

Versuchsergebnisse zur Reihe 2, a (Bild 8).

Zur Untersuchung kamen zwei Versuchsreihen mit den gewählten Mischungsverhältnissen:

AA) $Cu : CuSO_4 = 1 : 2{,}5$.
BB) $Cu : CuSO_4 = 1 : 1{,}25$.

Beide Versuchsreihen zeigen, daß mit steigender Temperatur auf Kosten von met. Kupfer und Kupfersulfat zunächst Kupferoxydul neben Schwefeldioxyd gebildet wird. Das Verhältnis verbrauchten Kupfers zu verbrauchtem Kupfersulfat beträgt dabei etwa 3 : 1, so daß die Reaktion nach Gleichung 3 verlaufen muß. Der Anfall an Kupferoxydul und Schwefeldioxyd entspricht annähernd dieser Gleichung.

Der Reaktionsbeginn in der Reihe AA liegt bei etwa 275 °, die Reaktionsgeschwindigkeit ist mäßig, wird aber von 350 ° ab etwas lebhafter. Bei etwa 460 ° ist der chemische Umsatz (siehe BB) ziemlich abgeschlossen.

Auch in der Reihe BB ist zunächst festzustellen, daß die Hauptreaktion zwischen 300 und 450 ° abläuft. Oberhalb 450 °, bei gleichzeitigem Kupfersulfatüberschuß setzt — wenn das met. Kupfer restlos verbraucht ist — dann zwischen dem angefallenen Kupferoxydul und dem überschüssigen

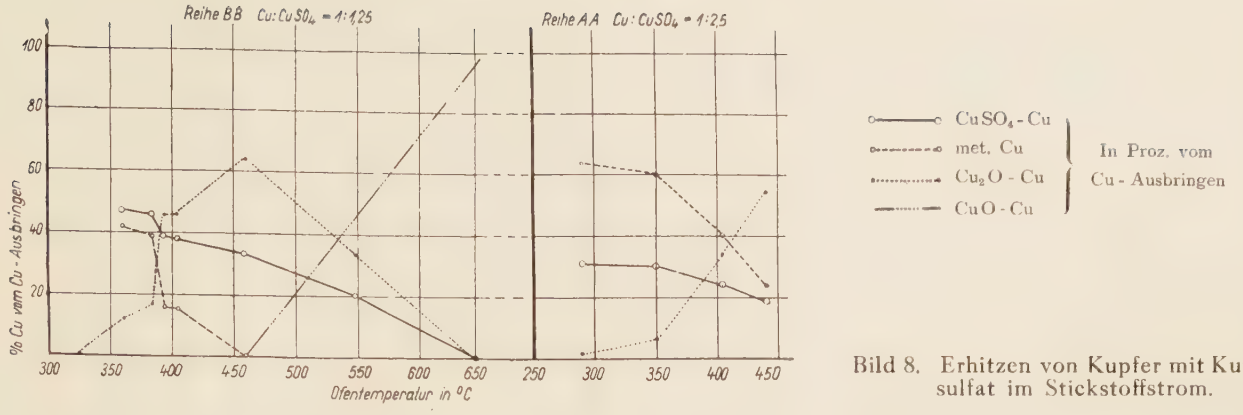


Bild 8. Erhitzen von Kupfer mit Kupfersulfat im Stickstoffstrom.

Kuprisulfat eine zweite Reaktion ein, die zu Kupferoxyd und auch zu basischem Kuprisulfat führt. Den umgesetzten Mengen nach scheint es sich um die chemische Umsetzung

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$

zu handeln, die aber nur bei Abwesenheit von met. Kupfer möglich ist, da sich sonst Kupfer mit Kupferoxyd zu Kupferoxydul nach

$$Cu + CuO = Cu_2O + 3{,}0 \text{ kcal}$$

unter Wärmeentwicklung umsetzt (Vogel und Pocher) [13]). An Hand dieser Ergebnisse lassen sich jetzt die Umsetzungen in der Reihe BB wie folgt formulieren.

$$3\,Cu + 3\,CuSO_4 = 2\,CuSO_4 + 2\,Cu_2O + SO_2 \quad (6)$$
$$2\,CuSO_4 + 2\,Cu_2O = 6\,CuO + 2\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$
$$3\,Cu + 3\,CuSO_4 = 6\,CuO + 3\,SO_2 \text{ entspr. } (6+7)$$
$$Cu + CuSO_4 = 2\,CuO + SO_2.$$

Das Erhitzungsprodukt der Reihe BB muß dieser Formulierung nach bei 460 ° — also dort, wo die Hauptreaktion abgeschlossen ist — 33,33 % Kupfersulfat-Kupfer neben 66,66 % Kupferoxydul-Kupfer aufweisen, Werte, die unter Berücksichtigung des Ausgangsverhältnisses $Cu : CuSO_4 = 1 : 1{,}25$ auch annähernd gefunden wurden. Bei 650 ° ist auch die zweite Reaktion beendet: das Erhitzungsprodukt enthält nur noch Kupferoxyd und der gesamte Schwefelvorlauf hat sich als Schwefeldioxyd verflüchtigt. Dieser Vorgang entspricht demnach dem im theoretischen Teil besprochenen Fall 5 (s. S. 22). An Hand dieser Versuche kann festgestellt werden, daß die Formulierung 5 lediglich als kombinierte Reaktion anzusprechen ist.

Bei einem Überschuß an met. Kupfer gegenüber dem theoretischen Verhältnis $Cu : CuSO_4 = 3 : 1$ ist (bei ständig abgeführter Gasphase) im Endprodukt Kupferoxydul neben met. Kupfer zu erwarten. Als Beispiel sei

$$6\,Cu + CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,Cu + SO_2$$

angeführt.

Da eine nennenswerte Einwirkung von met. Kupfer auf Kupferoxydul im Versuchstemperaturenbereich höchst unwahrscheinlich ist, ist lediglich durch einen Tastversuch (Nr. 384) mittels mikroskopischer Beobachtung des Austragsgutes die Richtigkeit dieser Behauptung bestätigt worden. Kennzeichnend ist schließlich für alle Versuche der beiden Reihen im Bereich von 350 bis 550 ° eine Bildung von wasserlöslichem Kuprokupfer, und zwar im ziemlich stetigen Betrage von 1,3 bis 1,7 % des gesamten Kupfervorlaufes. Da die praktisch gefundenen wasserlöslichen Sulfatschwefelmengen gleichzeitig kleiner sind als die theoretischen, dem Kupfer entsprechenden Schwefelwerte, kommt ein Auftreten freier, durch Hydrolyse bedingter Schwefelsäure nicht in Frage. Die Anwesenheit von Kuprosulfat im Bodenkörper ist damit ausgeschlossen. Es bleibt somit nur die Erklärung übrig, daß analog der Additionsreaktion

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

eine Anlagerung von Kupferoxydul (in Entstehung) an Kuprisulfat zum teilweise wasserlöslichen basischen Kupro-Kuprisulfat erfolgen kann, da Kupferoxydul in wäßriger Kuprisulfatlösung in der verwendeten Konzentration unlöslich ist. Die — wie schon angeführt — außerordentlich geringen Mengen der angefallenen wasserlöslichen Kupro-Kupferverbindungen verhindern eine eindeutige Beweisführung. Weitere untergeordnete Nebenreaktionen — wie das stellenweise Auftreten von elementarem Schwefel im Erhitzungsprodukt — seien zum Schluß der Arbeit (s. S. 30/31) besprochen.

Zusammenfassung.

Der primäre chemische Hauptumsatz im System $Cu\text{-}CuSO_4$ erfolgt nach

$$3\,Cu + CuSO_4 = 2\,Cu_2O + SO_2$$

und liegt bei meinen Versuchsbedingungen zwischen 275 und 450 °. Ein Überschuß an Kuprisulfat gegenüber dem theoretischen Verhältnis bedingt ab 450 ° eine zweite Reaktion zwischen dem Produkt Kupferoxydul und dem überschüssigen Kuprisulfat, die zu Kupferoxyd führt nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2.$$

Ein Überschuß an Kupfer gegenüber dem Verhältnis $3\,Cu : 1\,CuSO_4$ wirkt sich chemisch nicht aus; der Austrag enthält zuerst gebildetes Kupferoxydul neben unverändertem Kupfer. (Die für das Ergebnis meiner Versuche von nur untergeordneter Bedeutung sich erweisende Bildung des kupferreichen Mischkristalles $Cu\text{-}Cu_2O$ sei hierbei vernachlässigt.)

Es bleibt noch zu klären, ob die Gleichung

$$3\,Cu + CuSO_4 = 2\,Cu_2O + SO_2$$

eine umkehrbare Gleichgewichtsreaktion darstellt. Da nach den Beobachtungen von Schenck [3]) und von Reinders und Goudriaan [4]) jedoch die Gleichungen

$$6\,Cu + SO_2 \rightleftarrows Cu_2S + 2\,Cu_2O \text{ und}$$
$$2\,Cu_2O + 3\,SO_2 \rightleftarrows Cu_2S + 2\,CuSO_4$$

als umkehrbare Gleichgewichte anerkannt sind, kann die Hauptreaktion nur in neutraler Atmosphäre bei ständiger Abführung der gebildeten Reaktionsgase mit steigender Temperatur zu Ende geführt werden.

2. b) Das System Kupferoxydul-Kuprisulfat.

Beim Erhitzen von Kupferoxydul mit Kuprisulfat in neutraler Atmosphäre lassen sich — unabhängig davon, ob es sich um selbständige chemische Umsätze in Form von Hauptreaktionen oder um Sammelformulierungen handelt — folgende theoretischen Reaktionsmöglichkeiten aufstellen:

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2 - 38{,}9\ \text{kcal} \quad (1)$$
$$Cu_2O + 4\,CuSO_4 = 3(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 \quad (-38{,}9\ \text{kcal}) \quad . \quad . \quad (2)$$
$$5\,Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2S - 9\,CuO - 25{,}3\ \text{kcal} \quad (3)$$
$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,Cu - SO_3 + O_2 - 128{,}9\ \text{kcal} \quad (4)$$
$$Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2SO_4 + CuO \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die Frage nach dem wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf wird in zweckmäßiger Weise im abgeschlossenen, ursprünglich luftleeren Raum geklärt werden können, wenn die Möglichkeit der Einstellung von Gleichgewichten gegeben ist.

Die Gleichungen 1 und 2 sind monovariant und weisen annähernd die gleichen negativen Wärmetönungen auf und sind somit wärmetechnisch nahezu gleichbegünstigt. Die unbekannte, aber sicherlich recht geringe Wärmetönung beim Verlauf der Additionsreaktion

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

kann vernachlässigt werden.

Die Gleichung 3 hat lediglich als Abkühlungsvorgang örtliche Bedeutung. Sie findet nur unter ganz eng begrenzten Voraussetzungen statt, die den von mir gewählten Versuchsbedingungen nicht entsprechen.

Auch wird die Reaktion 4 keine Rolle spielen. Selbst wenn man bei abnorm hohem Wärmeaufwand reines Kupfer im Bodenkörper erzeugt und die Gasphase an weiteren Umsetzungen hindert, ist die Anwesenheit von met. Kupfer neben Kuprisulfat nach Teil II 2 A unmöglich.

Die Reaktion 5 fordert, daß Kuprosulfat neben Kupferoxyd existenzfähig ist. Wenn aber schon met. Kupfer oder Kupferoxydul dazu neigt, sich bei tiefen Temperaturen mit Kuprisulfat umzusetzen, wird das sehr unbeständige Kuprosulfat — wenn es überhaupt auftritt — bedeutend stärker chemisch angreifbar sein. Ein Reaktionsverlauf nach dieser Gleichung ist wohl unmöglich.

Eine Umsetzung nach Gleichung 6 ist — wenn auch nicht gerade als Hauptreaktion — so doch sicher zu erwarten. Ist die Bildung des basischen Kuprisulfats oberhalb 350 ° lediglich durch das Verhalten von normalem Kuprisulfat bedingt, dann wird auch ein basisches Kupro-Kuprisulfat entstehen müssen. Tatsächlich habe ich ja diese Verbindung auch im System: $Cu - CuSO_4$ gefunden, bei Temperaturen, bei denen lediglich Kupfer, Kupferoxydul und Kuprisulfat im Bodenkörper vorgelegen haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Umsatz zwischen Kupferoxydul und Kuprisulfat nach den Gleichungen 1 oder 2, in geringem Umfange auch nach 6 erfolgen wird.

Nun stellt die Gleichung 1 eine Zusammenziehung folgender Gleichungen dar

$$Cu_2O + 4\,CuSO_4 = 3(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 \quad (2)$$
$$Cu_2O + (CuO \cdot CuSO_4) = 4\,CuO + SO_2$$

entsprechend:

$$3\,Cu_2O + 3(CuO \cdot CuSO_4) = 12\,CuO + 3\,SO_2$$

addiert:
$$4\,Cu_2O + 4\,CuSO_4 + 3(CuO \cdot CuSO_4) = 3(CuO \cdot CuSO_4) + 12\,CuO + 4\,SO_2$$

entsprechend: $Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$.

Andererseits kann man aber auch Gleichung 2 als Zusammenziehung folgender Gleichung auffassen

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$3\,CuO + 3\,CuSO_4 = 3(CuO \cdot CuSO_4)$$

$$Cu_2O + 4\,CuSO_4 = 3(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 \quad (2)$$

Im Bodenkörper wird also immer basisches Kuprisulfat anzutreffen sein, denn gegebenenfalls entstandenes freies Kupferoxyd wird sich weiter umsetzen nach

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4.$$

Anderenfalls braucht etwa nachgewiesenes freies Kupferoxyd nicht primären Ursprungs zu sein, denn eine Platzwechselreaktion nach

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO$$

wird bei den Umsätzen eine Rolle spielen, da Kupferoxydul in seiner Basizität gegenüber dem Kupferoxyd recht verschieden ist, und die Säureplatzwechselreaktionen um so lebhafter stattfinden, je stärker basisch das eine Oxyd gegenüber dem anderen ist.

Eine eindeutige Klärung über den wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf ist vom theoretischen Standpunkte aus somit wohl kaum möglich; die Versuche müssen die Entscheidung bringen.

Im System Cu_2O-$CuSO_4$ sind folgende Versuchsreihen angesetzt worden:

$$Cu_2O + CuSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (AA)$$
$$2\,Cu_2O + CuSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (BB)$$
$$Cu_2O + 2\,CuSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad (CC)$$

Versuchsergebnisse.

Reihe AA: Ausgangsmischung $Cu_2O + CuSO_4$ (Bild 9).

Unter Verbrauch von Kupfersulfat und Kupferoxydul findet zunächst eine Bildung von basischem Kuprisulfat und Kupferoxyd statt; oberhalb 530 ° steigt dann die Menge des freien Kupferoxyds unter Schwefeldioxydentwicklung stark an.

Die Umsätze setzen merklich bei 370 ° ein; hier ist auch der erste Schwefeldioxyd-Schwefel nachzuweisen. Das Umsatzverhältnis $CuSO_4 : Cu_2O$ ist anfangs größer als 1 : 1; von 440 ° ab wird es größer als 3 : 1 und nimmt von 530 ° ab wieder auf weniger als 2 : 1 ab.

Ein einwandfreier Beweis, ob das gefundene basische Kuprisulfat primär nach Gleichung 2 oder sekundär über Gleichung 1 gebildet worden ist, ist kaum zu erbringen. Von dem vorliegenden Versuchszahlenmaterial sind gerade die für eine Beurteilung des basischen Kuprisulfatanteils maßgeblichen Schwefelwerte nicht vollkommen zuverlässig. Es ist daher gewagt, der Errechnung des basischen Kuprisulfatgehaltes den Unterschied zwi-

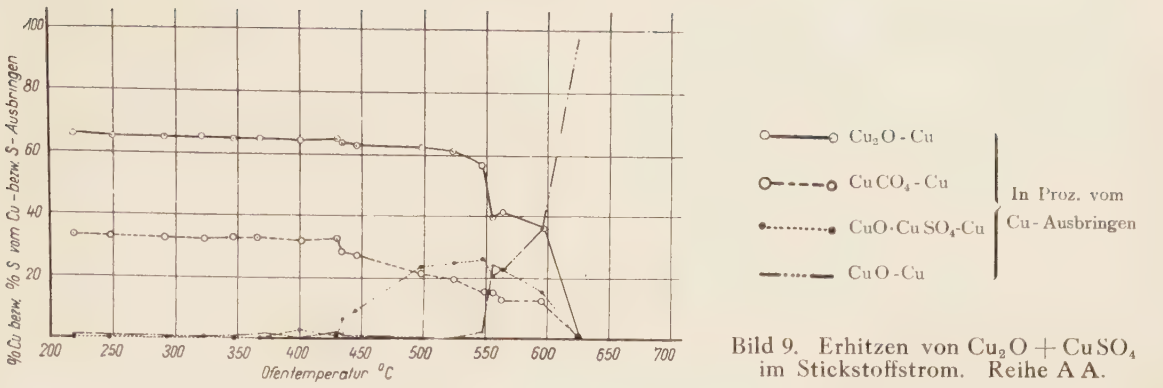


Bild 9. Erhitzen von $Cu_2O + CuSO_4$ im Stickstoffstrom. Reihe A A.

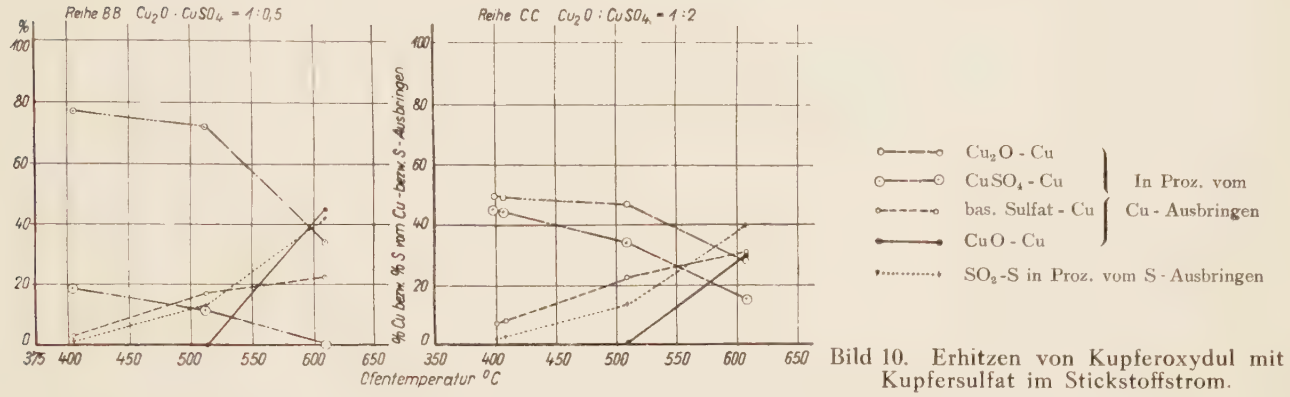


Bild 10. Erhitzen von Kupferoxydul mit Kupfersulfat im Stickstoffstrom.

schen dem basischen Sulfatschwefel (aus Lösung I, b, S. 32) und dem des Differenz-Schwefels (aus Lösung I, a, S. 32) zugrunde zu legen. Immerhin scheint ein Reaktionsverlauf nach Gleichung 1 — der bereits im Haupteil II, 2 a (S. 23) nachgewiesen werden konnte — als primärer Umsatz am wahrscheinlichsten zu sein. Für diese Anschauung spricht auch der beobachtete starke Kupferoxydanfall oberhalb 530 °.

Erwähnenswert in der Reihe AA ist ferner die Bildung wasserlöslichen, einwertigen Kupfers. Allerdings erfolgt sie wiederum als untergeordnete Nebenreaktionserscheinung mit einem Höchstausbringen an wasserlöslichem, einwertigem Kupfer von 2 % des gesamten Kupferaustrags. Sie setzt aber oberhalb 320 ° ein, also im Gebiet der Bildung basischen Sulfats. Da der Anfall an freigesetztem Schwefeldioxyd in durchaus formelgerechtem Maße erfolgt, ist eine Reduktion des basischen Kuprisulfats zu basischem Kupro-Kuprisulfat sonach nicht eingetreten. Vielmehr scheint das basische Kupro-Kuprisulfat als Anlagerungsreaktionsprodukt aus Kupferoxydul und Kuprisulfat oder als Platzwechselreaktionsprodukt nach

$$CuO \cdot CuSO_4 + Cu_2O = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO$$

entstanden zu sein. Ein schlüssiger Beweis für das Auftreten des einen oder anderen dieser Umsätze ist nicht zu erbringen.

Reihe BB: Ausgangsmischung $2\,Cu_2O + CuSO_4$ (Bild 10, links).

In dieser Versuchsreihe, die durch einen Kupferoxydulüberschuß gegenüber der Reihe AA gekennzeichnet ist, ist wiederum ein Anfall von basischem Kuprisulfat neben freiem Kupferoxyd bei einem Umsetzungsverhältnis $CuSO_4 : Cu_2O$ wesentlich größer als 1 ; 1 festzustellen.

Auffällig ist der mit steigender Temperatur (auch oberhalb 512 °) zunehmende Anteil an basischem Kuprisulfat im Austrag, der im Widerspruch zu dem Befunde der Reihe AA steht. Da der Kupferoxydulüberschuß gegenüber der Reihe AA oberhalb 500 ° einen beschleunigteren und intensiveren Umsatz nach

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = 4\,CuO + SO_2$$

erwarten läßt, im Gegensatz hierzu jedoch ein verminderter Anfall an freiem Kupferoxyd festzustellen ist, scheint sich zunächst lediglich die Reaktion:

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$ (vgl. S. 23)

abgespielt zu haben, ein Umsatz, der überdeckt wird von der Anlagerungsreaktion:

$$3\,CuO + 3\,CuSO_4 = 3\,(CuO \cdot CuSO_4).$$

Ob bei Temperaturen oberhalb 600 ° das basische Sulfat mit dem überschüssigen Kupferoxydul reagiert, oder ob eine reine Dissoziation des gebildeten basischen Sulfats zu Kupferoxyd erfolgt, ist leider nicht zu klären.

Reihe CC: Ausgangsmischung $Cu_2O + 2\,CuSO_4$ (Bild 10, rechts).

Die Versuchsergebnisse dieser Reihe, die einen Kuprisulfatüberschuß gegenüber der Reihe AA aufweist, schließen sich den bisher beobachteten Tatsachen gut an. Auch hier ist das Umsatzverhältnis $CuSO_4 : Cu_2O$ wiederum größer als 1, weil das zunächst gebildete Kupferoxyd mit dem überschüssigen Kuprisulfat unter Bildung von basischem Sulfat weiter reagiert. Die Bildung basischen Sulfats hat auch oberhalb 508 ° noch steigende Tendenz. Die eintretenden Nebenreaktionen entsprechen den bisherigen Beobachtungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der der beiden anderen Reihen nur wenig verschieden.

Zusammenfassung.

Im System Cu_2O - $CuSO_4$ stellen sich beim Arbeiten in bewegtem Stickstoffstrom wahrscheinlich folgende Umsetzungen ein.

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$

als Primärreaktion im Temperaturbereich von etwa 370 bis 500 °. Diese Primärreaktion wird von der gleichzeitig einsetzenden Anlagerungsreaktion

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

überdeckt, so daß im Bodenkörper (je nach den Versuchsbedingungen) basisches Kuprisulfat neben freiem Kupferoxyd nachzuweisen ist. Oberhalb 600 ° finden unter Verbrauch des basischen Kuprisulfates weitere Umsetzungen statt, die schließlich nur noch Kupferoxyd im Endgut liefern. Ob es sich hier um Umsetzungen nach

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = 4\,CuO + SO_2$$

oder um eine Dissoziation des als Zwischenerzeugnis gebildeten basischen Kuprisulfates nach

$$CuO \cdot CuSO_4 = 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2O_2)$$

handelt, war nicht zu entscheiden.

Neben der Bildung basischen Kuprisulfates findet in durchaus untergeordnetem Maße die eines basischen Kupro - Kuprisulfates statt. Ob dieses Kuprosalz das Ergebnis einer Anlagerungsreaktion nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4$$

oder einer Platzwechselreaktion nach

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO$$

ist, läßt sich mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht entscheiden.

Auch ist die Frage der Umkehrbarkeit der Primärreaktion ohne eingehende Vakuumversuche nicht zu lösen. Da wir gelegentlich jedoch beim Erhitzen von Kupferoxyd im Schwefeldioxydstrom eine Reduktion des Kupferoxyds zu Kupferoxydul bei gleichzeitigem Anfall an basischem Kuprisulfat finden konnten, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß das System Cu_2O - $CuSO_4$ eine umkehrbare Gleichgewichtsreaktion besitzt, wie sie von Reinders und Goudriaan[4]) schon festgestellt wurde.

2. c) Das System Kupferoxyd - Kuprisulfat.

Abgesehen von der bereits auf S. 13/14 angeführten Anlagerungsreaktion

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

sind maßgebliche Umsätze in diesem System nicht zu erwarten. Die Entstehung höherstufiger basischer Kuprisulfate — durch weitere Anlagerung von Kupferoxyd an Kuprisulfat — ist bereits eingangs (S. 9) als unmöglich festgestellt worden.

Die Versuche erbrachten lediglich den Nachweis der Anlagerung von Kupferoxyd an Kuprisulfat zu basischem Kuprisulfat und die teilweise Reduktion dieses Salzes durch Schwefeldioxyd zum basischen Kupro-Kuprisulfat.

Im Dissoziationsbereich zersetzen sich alle Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen zu Kupferoxyd und einem je nach der Temperatur und dem Druck anfallenden Gasgemisch aus Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

3. Das System Kupfersulfür - Kuprisulfat.

Beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kuprisulfat in neutraler Atmosphäre lassen sich — unabhängig davon, ob es sich um selbständige chemische Umsätze in Form von primären Hauptreaktionen oder nur um Sammelformulierungen handelt — folgende theoretischen Reaktionsmöglichkeiten konstruieren:

$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2 - 61{,}5\,kcal \quad (1)$$
$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2 - 91{,}4\,kcal \quad (2)$$
$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2 - 169{,}2\,kcal \quad (3)$$
$$Cu_2S + 8\,CuSO_4 = 5\,Cu_2O + 9\,SO_3 - 427{,}4\,kcal \quad (4)$$
$$8\,Cu_2S + CuSO_4 = 4\,Cu_2O + 9\,CuS - 64{,}9\,kcal \quad (5)$$
$$4\,Cu_2S + CuSO_4 = 4\,CuO + 5\,CuS - 47{,}3\,kcal \quad (6)$$

Grundsätzlich handelt es sich wie im Abschnitt II, 1 wieder um die Frage, ob bei den Umsetzungen in diesem System primär Kupferoxyd oder Kupferoxydul oder met. Kupfer anfallen wird.

Die Gleichungen 1, 2 und 3 sind monovariant. Nach dem Satz, daß bei verschiedenen Umsetzungmöglichkeiten in einem System derjenige Umsatz zum beständigsten Endzustand führt, der von der größten Arbeitsleistung begleitet ist, ist die Gleichung 2 die aussichtsreichste, denn zur Entwicklung von 1 Mol Schwefeldioxyd sind nötig nach:

1. 30,75 kcal, 2. 30,47 kcal, 3. 33,85 kcal.

Übereinstimmend damit zeigt auch Gleichung 2 nach der Nernstschen Näherungsgleichung, diese wiederum mit allen Vorbehalten angewendet, die tiefste Temperatur, bei der der Schwefeldioxyddruck den Wert einer Atmosphäre annimmt: 1. 529 °, 2. 523 °, 3. 603 °.

Nun liegen diese Werte einander erheblich nahe und lassen keine sicheren Schlüsse zu, da die Genauigkeit der errechneten Ergebnisse mit steigender Mol-Zahl des freiwerdenden Gases abnimmt.

Gegen die primäre Bildung von met. Kupfer nach der Gleichung 1 spricht einmal die in II,1 gefundene Erkenntnis, daß die metallische Phase nur auf dem Umwege über die Oxyde in der Reihenfolge: Kuprioxyd - Kuprooxyd-Metall erreicht wird. Zum anderen fordert die Reaktion 1. daß der Umsatz zwischen Sulfat und Sulfid leichter verläuft als der zwischen Sulfat und met. Kupfer. Nun sind nach Gleichung 1 zur Erzeugung von 1 Mol Schwefeldioxyd 30,75 kcal nach der Gleichung

$$CuSO_4 + 3\,Cu = 2\,Cu_2O + SO_2 - 29{,}9\ kcal$$

29,9 kcal nötig. Es ist daher zumindest anzunehmen, daß die zur Bildung von Kupferoxydul führende Reaktion bei rascher Wärmezufuhr eine erhebliche Gefahr für den ungestörten Ablauf der Gleichung 1 bedeuten würde.

Die Reaktion 2 läßt folgende Nebenreaktionen als möglich erscheinen.

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2 - 38{,}9\ kcal$$

bzw.

$$Cu_2O + 4\,CuSO_4 = 3(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 - (38{,}9\ kcal).$$

Der Unterschied in den Wärmemengen, die zur Entbindung von 1 Mol Schwefeldioxyd aufzuwenden sind, ist also so beträchtlich, daß man ohne Gefahr behaupten kann, die Reaktion zwischen Kupfersulfür und Kupfersulfat wird sich leichter und schneller abspielen als die herangezogenen Nebenreaktionen.

Ein ungestörter Ablauf der Reaktion 3 würde nur dann eintreten, wenn der Umsatz zwischen Kupfersulfür und Kuprisulfat leichter und energi-

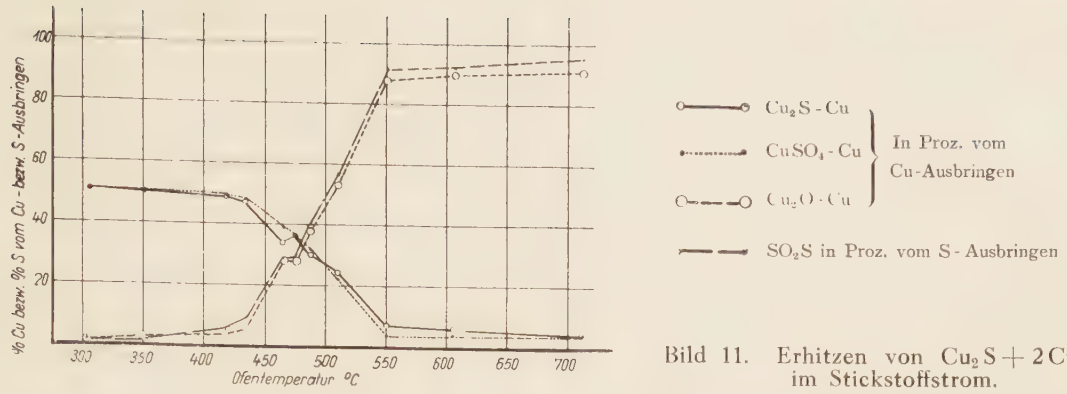


Bild 11. Erhitzen von $Cu_2S + 2\,CuSO_4$ im Stickstoffstrom.

scher verläuft als der zwischen Kupferoxyd und Kupfersulfür oder zwischen Kupferoxyd und Kuprisulfat. Da nach der Gleichung

$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2 - 13{,}6\ kcal$$

zum Freisetzen von 1 Mol Schwefeldioxyd 13,6 kcal nötig sind, wird diese Nebenreaktion viel leichter eintreten müssen als die Hauptreaktion 3. Das vorlaufende Kupfersulfür setzt sich demnach mit dem anfallenden Kupferoxyd im Verhältnis $1\,Cu_2S : 6\,CuO$ sofort um und bildet Kupferoxydul. Ein Reaktionsverlauf nach Gleichung 3 würde demnach chemisch nicht nachzuweisen sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktion 2 am aussichtsreichsten scheint; die Art der gewählten Versuchsbedingungen, insbesondere die Anheizbedingungen und die Druckverhältnisse in der Gasphase, können jedoch auf den Reaktionsverlauf störend einwirken. Um zu beweisen, wie man von Gleichung 2 ausgehend zwangsläufig zu den Gleichungen 1 und 3 gelangen muß, seien folgende Formulierungen aufgestellt.

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3SO_2 \quad . \ . \ . \quad (2)$$
$$2\,Cu_2S + 2\,CuSO_4 = Cu_2S + 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$

$$2\,Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 6\,Cu + 4\,SO_2 \quad . \ . \ . \ . \quad (1)$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2.$$

Findet die Umsetzung tatsächlich in der angeführten Form statt, dann wird das Endprodukt — wie es auch Gleichung 1 fordert — nur met. Kupfer sein; der gesamte Schwefelvorlauf muß sich als Schwefeldioxyd - Schwefel verflüchtigen. Denkt man sich die einzelnen Reaktionen nacheinander ablaufend, dann enthält der Bodenkörper in dem Augenblick, in dem Reaktion 2 abgeschlossen ist: 33,33 % Kupfersulfür-Kupfer und 66,67 % Kupferoxydul-Kupfer bei einer Schwefeldioxyd-Schwefelentwicklung von 75 % des gesamten Schwefelvorlaufs.

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2 \quad . \ . \ . \quad (2)$$
$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 2\,CuSO_4 + 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$
$$2\,Cu_2O + 2\,CuSO_4 = 6\,CuO + 2\,SO_2$$

$$Cu_2S + 4\,CuSO_4 = 6\,CuO + 5\,SO_2 \quad . \ . \ . \quad (3)$$

Als Endprodukt dieser Reaktionen liegt also tatsächlich nur Kupferoxyd vor, der gesamte Schwefel des Schwefelvorlaufs geht als Schwefeldioxyd flüchtig.

Die Reaktion 4 benötigt im Vergleich zu den Gleichungen 1, 2 und 3 einen wesentlich höheren Wärmeaufwand zur Freisetzung von 1 Mol Gas. Diese Tatsache läßt in Verbindung mit der, daß Kupferoxydul neben Schwefeltrioxyd nicht beständig ist, die vorliegende Formulierung als ungeeignet erscheinen.

Die mit einem hohen Wärmeaufwand verbundenen Reaktionsmöglichkeiten 5 und 6 scheinen höchst unwahrscheinlich. Nicht ausgeschlossen ist es jedoch, daß diese beiden Umsätze in den Systemen Cu_2O - CuS und CuO - CuS unter geeigneten Bedingungen eine Rolle spielen können.

Versuchsergebnisse.

Die Reaktionsvorgänge im System Cu_2S-$CuSO_4$ wurden an Hand folgender drei Versuchsreihen eingehend untersucht:

$Cu_2S + CuSO_4$ . . . . . (AA)
$Cu_2S + 2\,CuSO_4$ . . . . . (BB)
$Cu_2S + 4\,CuSO_4$ . . . . . (CC)

Da auf Grund der theoretischen Betrachtungen ein Umsatz nach Gleichung 2 erwartet werden kann, sei die Reihe BB zuerst besprochen.

Reihe BB (Bild 11).

Erwartungsgemäß findet bei einem Verbrauch von Kupfersulfat und Kupfersulfür im ungefähr der Gleichung 2 entsprechenden Umsatzverhältnis eine Bildung von Kupferoxydul statt. Bis etwa 420 ° verläuft die Reaktion außerordentlich träge, die erzielten Umsätze sind sehr gering. Ab 420 °, also von der Temperatur an, in der die Bildung einer flüssigen Phase durch eine Sinterung eingeleitet wird, wird die Reaktion lebhaft und ist bei 550 ° praktisch abgeschlossen. Nebenreaktionen führen in durchaus untergeordnetem Maße zur Bildung von wasserlöslichem Kuprokupfer, elementarem Schwefel und met. Kupfer.

Das wasserlösliche Kuprokupfer fällt zwischen 350 und 450 ° im Höchstbetrage von 2 % des Kupfervorlaufs an. Der Übersichtlichkeit halber ist es (Bild 11) in den Kurven im Kupfersulfat-Kupferwert einbegriffen. Es liegt wohl als basisches Kupro-Kuprisulfat vor und kann entstanden sein als Anlagerungsprodukt von Kupferoxydul in statu nascendi an Kupfersulfat oder als Platzwechselreaktionsprodukt nach

$$CuO \cdot CuSO_4 + Cu_2O = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO.$$

Die Anwesenheit von met. Kupfer im Erhitzungsprodukt oberhalb 600 ° ist wohl eine Folge der Löslichkeit von Schwefel — sei es als Schwefeldioxyd-Schwefel oder Kupfersulfür-Schwefel — in der Schmelze. Beim Abkühlen setzt sich dieser

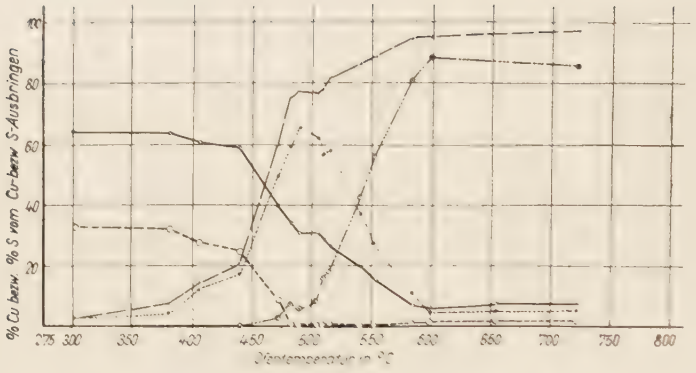


Bild 12. Erhitzen von $Cu_2S + CuSO_4$ im N - Strom.

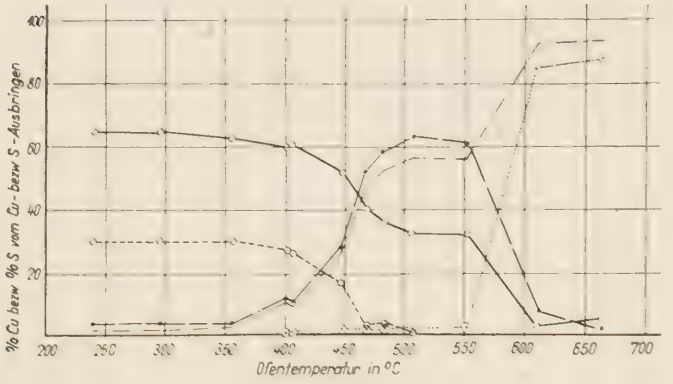


Bild 13. Erhitzen von $Cu_2S + 4\,CuSO_4$ im Stickstoffstrom.

Schwefel mit dem primär gebildeten Kupferoxydul um nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 \quad \text{(s. S. 21/22)}$$

und bedingt so einen geringen Befund an met. Kupfer im Austrag.

Bevor zur nächsten Versuchsreihe übergegangen wird, soll das bisherige Ergebnis mit den Feststellungen von Schenck[3]), Reinders und Goudriaan[4]) und Neumann, Langer und Köhler[5]) verglichen werden. Bei Schenck liegt der Bereich des Hauptreaktionsverlaufs bei 250 bis 350 °; bei Reinders und Goudriaan zwischen 350 und 450 °; bei Neumann, Langer und Köhler zwischen 390 und 450 °, und bei meinen Versuchen zwischen 450 und 550 °. Dem nach der Nernstschen Näherungsgleichung errechneten Schwefeldioxyd-Dampfdruck kommt mein Befund am nächsten (für $P_{SO_2} = 1$ at liegt t_1 bei 523 °).

Bei Verwendung derselben Ausgangsmaterialien kann der Unterschied in den beobachteten Werten nur durch verschiedene Druckverhältnisse in der Gasphase und durch die unterschiedliche Anheizdauer bis zum Schmelzbeginn erklärt werden, wenn man von Einwirkungen des Schiffchenmaterials absieht.

Reihe AA: Ausgangsmischung $Cu_2S + CuSO_4$ (Bild 12).

Diese mit einem Überschuß an Kupfersulfür gegenüber Fall BB ausgestattete Versuchsreihe zeigt, an den Umsatzverhältnissen gemessen, bis zu 375 ° einen sehr trägen Reaktionsverlauf nach Gleichung 2. Von 375 ° an wird die Reaktionsgeschwindigkeit lebhafter. Der Anstieg der Kupferoxydul - Kupferkurve und damit parallel gehend der Schwefeldioxyd - Schwefelkurve entspricht durchaus dem Kurvenbild der Reihe BB. Bis zu 475 ° ist das vorlaufende Kupfersulfat zum größten Teil verbraucht, und es setzt die Sekundärreaktion zwischen dem überschüssigen Kupfersulfür und dem primär gebildeten Kupferoxydul ein, die nach

$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$$

zu met. Kupfer führt. Auch dieser Kurvenzug entspricht in seiner Linienführung durchaus der im Abschnitt I, b dargestellten Kurve (Bild 7). Die Temperatur, bei der das Höchstmaß der Erstreaktion erreicht wird, liegt bei etwa 490 °; der Bodenkörper enthält dort: 65,1 % Cu als Oxydul, 29,8 % Cu als Sulfür, 4,6 % Cu als Metall und 0,5 % Cu als Sulfat und kommt damit der theoretischen Zusammensetzung mit 33,3 % Kupfersulfür-Kupfer neben 66,67 % Kupferoxydul - Kupfer (s. S. 27) ziemlich nahe. Von Interesse ist die Tatsache des Nacheinanderablaufens der beiden Hauptreaktionen. Der außerordentlich geringe Unterschied in dem Wärmeaufwand von 0,85 kcal, gemessen am Freiwerden eines Mols Schwefeldioxyd, genügt somit, um die Erstreaktion nahezu ungestört ablaufen zu lassen.

Wesentlich sind noch die Beobachtungen, daß der zunächst indifferente Kupfersulfürüberschuß eine Verschiebung des gesamten Reaktionsverlaufs um etwa 30 ° nach tieferer Temperatur zu zur Folge hat — wahrscheinlich ein Ergebnis der Auflockerung und innigeren Berührung des Kupfersulfats mit dem Kupfersulfür — und daß die Sekundärreaktion bei um etwa 150 ° tieferen Temperaturen den sonst erwarteten Verlauf nimmt. Hieraus ergibt sich, daß das Kupferoxydul im Erhitzungsprodukt außerordentlich aktiv und reaktionsfähig ist.

Reihe CC: Ausgangsmischung $Cu_2S + 4\,CuSO_4$ (Bild 13).

Diese Reihe — gekennzeichnet durch einen Überschuß an Kupfersulfat gegenüber der Reihe BB

— zeigt zwischen 220 und 360 ° eine äußerst geringe Bildung von Kupferoxydul und Schwefeldioxyd gemäß der Gleichung

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2.$$

Von 360 ° ab wird der Umsatz lebhafter und nimmt bis gegen 500 ° den schon in Reihe BB beobachteten Verlauf. Wie die erzielten Umsätze beweisen, läuft bis gegen 500 ° die genannte Reaktion fast ungestört als Hauptreaktion ab.

Bei 500 ° ist das Kupfersulfür restlos verbraucht und nur noch Kupferoxydul neben überschüssigem Kupfersulfat in der bei diesen Temperaturen gebildeten Schmelze enthalten. Nach dem Erkalten zeigt das Austragsgut nach dem Ablauf des Hauptumsatzes etwa 33 % Cu als Sulfat neben 67 % Cu als Oxydul bei einem Schwefeldioxyd-Schwefelanfall von 60 % des Schwefelvorlaufs und kommt somit den theoretisch errechneten Mengen recht nahe (s. a. S. 27).

Bemerkenswert ist das Verhalten der Kurvenzüge zwischen 500 und 550 °. Nennenswerte Umsätze sind in diesem Bereich nicht festzustellen; die Hauptreaktion hat genügend Spielraum, um ungestört ablaufen zu können. Die Sekundärumsätze zwischen Kupferoxydul und Kupfersulfat setzen nur zögernd ein. Statt dessen macht sich vorerst eine ganz geringe Bildung von met. Kupfer bemerkbar, die wohl aus in der Schmelze gelöst enthaltenen geringen Beträgen von Schwefeldioxyd bzw. Kupfersulfür durch Umsatz mit dem Ersterzeugnis Kupferoxydul während des Erkaltens nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2 \quad \text{(s. S. 21)}$$

erklärt werden kann.

Die Sekundärreaktion zwischen Kupferoxydul und Kupfersulfat führt bis zu 600 ° zu basischem Kuprisulfat, oberhalb 600 ° überwiegend zu freiem Kupferoxyd nach den Gleichungen

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$

und

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

bzw.

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = 4\,CuO + SO_2$$

bzw.

$$CuO \cdot CuSO_4 = 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2\,O_2).$$

Auffallend ist für den Verlauf der Sekundärreaktion, daß der gesamte Kurvenzug nach wesentlich tieferen Temperaturen zu verschoben ist. Es mag das in der Struktur des in der Schmelze gelösten, schon in der vorigen Reihe als sehr reaktionsfähig erkannten Kupferoxyduls liegen.

Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von Kupfersulfür mit Kupfersulfat im neutralen Gasstrom findet als Hauptumsatz lediglich die Reaktion

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$

statt.

Ein Überschuß an Kupfersulfür in der Ausgangsmischung reagiert nach Ablauf dieser Hauptreaktion mit dem Primärerzeugnis Kupferoxydul nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2.$$

Arbeitet man mit einem Kupfersulfatüberschuß in der Beschickung, dann entstehen als weitere Zwischen- bzw. Endprodukte basisches Kuprisulfat und Kupferoxyd nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2$$

und

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4$$

bzw. bei höheren Temperaturen

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = 4\,CuO + SO_2$$

bzw.

$$CuO \cdot CuSO_4 = 2\,CuO + SO_3\,(SO_2 + {}^1/_2\,O_2).$$

Beim Erhitzen von $Cu_2S + 2\,CuSO_4$ liegt der Bereich des Hauptumsatzes unter unseren Versuchsbedingungen zwischen 425 und 550 °; ein Überschuß eines der beiden Reaktionsteilnehmer in der Beschickung erniedrigt den Reaktionsbeginn um etwa 25 °.

Von Bedeutung ist wieder die Tatsache, daß bei dem Umsatz des Kupfersulfats mit dem Kupfersulfür zunächst Kupferoxydul und erst sekundär met. Kupfer gebildet werden kann. Met. Kupfer aus zweiwertigen Kupferverbindungen ist also auch hier nur über die einwertigen Zwischenstufen zu erhalten.

Die sich in allen Versuchsreihen abspielenden Schmelzvorgänge wirken auf den Reaktionsverlauf durchaus nicht störend ein. Im Gegenteil nimmt erst mit der beginnenden Sinterung der Umsatz einen nennenswerten Umfang an und spielt sich dann ungehindert von allen Strukturänderungen des Gutes in den üblichen Bahnen ab.

Über das Auftreten basischer Salze, insbesondere des Kupro-Kuprisulfats ist das Wichtigste schon gesagt worden.

$Cu_2O \cdot CuSO_4$ ist entweder das Ergebnis einer Anlagerung des Kupferoxyduls an Kupfersulfat nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4$$

oder einer Platzwechselreaktion nach

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO$$

bedingt und gefördert durch das im Entstehungszustande vorliegende Kupferoxydul.

Mit diesem rein chemischen Tatsachenmaterial allein kann das System Cu_2O-$CuSO_4$ noch nicht als abgeschlossen gelten. Wie mehrfach erwähnt, zeigt sich nämlich, daß beim Erhitzen der Ausgangsmischungen dieser Reihen — wie auch beim Erhitzen von Kupfersulfür an der Luft — von einem bestimmten Temperaturbereich an der Bodenkörper seine Struktur völlig ändert, indem er vom gebackenen zum gesinterten und schließlich in den geschmolzenen Zustand übergeht. Selbst die Schmelze bleibt sich nicht gleich. Im Augenblick des Überganges vom gesinterten zum flüssigen Zustand ist sie lackschwarz, glänzend und sehr dünnflüssig. Mit einsetzendem Hauptumsatz und damit zunehmender Kupferoxydulbildung wird sie unter allmählichem Zäherwerden rötlich bis blutrot, bis sie schließlich wieder in den festen Zustand übergeht. Erschwert wird eine Beobachtung dieses Phänomens dadurch, daß die Temperatur des Schmelzbeginns unter anscheinend vollkommen gleichbleibenden Versuchsbedingungen zwischen 250 und 490 ° schwankt. Es handelt sich um dieselbe Erscheinung, die Schenck[3]) zur Annahme des Auftretens von Kuprosulfat führte.

Die Bildung eines binären Eutektikums zwischen Kupferoxydul und Kupfersulfür ist wenig wahrscheinlich. Der mengenmäßig nur sehr geringfügige Anteil an Kupferoxydul im Augenblick der Strukturänderung des Versuchsgutes dürfte

ohne Einfluß sein, obwohl mit wachsendem Kupferoxydulanfall, der doch immerhin unter Wärmeverbrauch stattfindet, der Schmelzvorgang zunächst beschleunigt wird. Es bleibt somit nur übrig, in der gleichzeitigen Gegenwart von Kupfersulfat und Kupfersulfür die Ursache der erwähnten Erscheinung zu suchen. Wie die Erhitzungsversuche von Kupfersulfür allein in den verschiedensten Atmosphären gezeigt haben, geht der Änderung des Erhitzungsgutes eine Bildung von Kupfer-Schwefel-Sauerstoffverbindungen — allerdings in äußerst geringer Menge — parallel. Die schwankenden Schmelzpunkte, die vollkommen uneinheitliche Zusammensetzung der im Zeitpunkt des Entstehens abgeschreckten Schmelzen scheinen indessen die Annahme eines Eutektikums überhaupt auszuschließen.

Eine Erklärungsmöglichkeit für diese unübersichtlichen Vorgänge bieten die Tammannschen und Hedvallschen [23]) Theorien, die das Werden einer Sinterung bzw. Schmelzung teils auf Veränderungen im atomaren Gefüge der einzelnen Reaktionsteilnehmer, teils auf Eintreten von Platzwechselreaktionen zurückführen. Für diese Erklärungsmöglichkeit sprechen folgende Tatsachen:

Kupfersulfür weist unterhalb 300 ° eine Kristallstrukturumwandlung auf; Kupfersulfat erfährt — wie fast alle Metallsulfate — beim Erhitzen (zwischen 360 und 350 °) eine Änderung seines atomaren Aufbaus, die die Ursache der verstärkten Umsatz- und Anlagerungsfähigkeit dieses Salzes sein dürfte. In demselben Temperaturbereich tritt unter geeigneten Bedingungen eine Platzwechselreaktion ein, die gekennzeichnet ist durch einen Austausch des Kupferoxyduls gegen Kupferoxyd im basischen Sulfat. Der überschüssige Kupfersulfatanteil an der Beschickung kann durchaus die Rolle eines reaktionsbeschleunigenden Fremdkörpers spielen. Die Vorgänge würden dann nach folgendem Schema ablaufen: Die Sturkturumwandlung des Kupfersulfürkristalls bedingt das Zusammenbacken und Sintern des Versuchsgutes; die oberhalb 320 ° beginnende Bildung basischer Salze als Folge von Anlagerungsumsätzen und die mit dem ersten Auftreten von Kupferoxydul eintretenden Platzwechselreaktionen fördern die Beweglichkeit innerhalb der kleinsten Teilchen der Reaktionsteilnehmer und führen zur Schmelzbildung. Mit zunehmendem Energieverbrauch zur Erzeugung von Kupferoxydul und Schwefeldioxyd läßt die Intensität der Strukturumwandlung des Erhitzungsgutes nach; die Schmelze verfestigt sich allmählich. Mit dieser Erklärung wird das Phänomen im wesentlichen als Folge innermolekularer Vorgänge gedeutet. Dafür spricht, daß sich in dem in Frage kommenden Temperaturbereich kaum analytische Veränderungen nachweisen lassen und daß die Hauptreaktion vollkommen unabhängig von den Strukturwandlungen des Gutes abläuft.

Aber auch die fehlende Gesetzmäßigkeit im Auftreten der Schmelzphase unterstützt diese Anschauung.

Das Arbeiten im Vakuum drückt die Strukturumwandlungen auf tiefere Temperaturen, weil die Atomgruppen dann größere Beweglichkeit besitzen und reaktionsfähiger sind. Beim Arbeiten im neutralen Gasstrom in bewegter Atmosphäre wird der Eintritt der Schmelzung auf etwa 425 ° erhöht, eine Folge des auf der Beschickung liegenden Atmosphärendruckes. Bei Röstversuchen ist das Auftreten der Schmelze von der Bildung von Kupferoxydul (Ursache der Platzwechselreaktion) abhängig. Erhitzungsgeschwindigkeit, Druckverhältnisse in der Ofenatmosphäre, Oxydationsmöglichkeiten beeinflussen die chemischen Vorgänge derart, daß es erklärlich ist, daß reproduzierbare Ergebnisse nicht zu erzielen sind.

Bevor das System Cu_2S - $CuSO_4$ verlassen wird, soll die Frage geprüft werden, ob die primäre Hauptreaktion dieses Systems eine umkehrbare Gleichgewichtsreaktion darstellt. Die übereinstimmenden Beobachtungen von Schenck[3]) und Reinders und Goudriaan[4]) sprechen, zumindest für den in fester Phase ablaufenden Teil des Umsatzes, dafür. Meine Ergebnisse bestätigen diese Angaben insofern, als unabhängig vom Mischungsverhältnis und der Struktur der Beschickung die Primärreaktion den üblichen, normalen Verlauf einer in festem Zustande sich abspielenden Reaktion nimmt.

Theoretisch ist die Frage der Umkehrbarkeit der Umsetzung

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$

kaum zu lösen. Oberhalb 400 ° finden sich durch die innermolekularen Umwandlungen und die Sinterung bzw. Schmelzung folgende Phasen im Bodenkörper neben der Gasphase vor: Kupfersulfür; Kuprisulfat; basisches Kuprisulfat; Kupro-Kuprisulfat; Kupferoxydul; vielleicht auch in geringen Mengen als Zwischenerzeugnis Kupferoxyd und die Schmelze. Bietet die Messung der Gasdrucke bei einem Vakuumversuch tatsächlich für jeden Temperaturpunkt einen bestimmten, sich immer wieder einstellenden Schwefeldioxyddruck, liegt also dem Versuchsbefunde nach ein monovariantes System vor, dann stünde die Vielheit der Bodenkörperphasen nicht im Einklang mit dem Phasengesetz, das für diesen Fall nur die Anwesenheit von drei Phasen fordert.

Weil jedoch lediglich die rein chemische Seite des Problems gelöst werden sollte, und die chemischen Umsatzmöglichkeiten restlos klargestellt sind, ist die Frage nach der Umkehrbarkeit der Hauptreaktion offen gelassen worden.

Zum Auftreten von elementarem Schwefel.

Wie vielfach angeführt, konnte im Verlaufe zahlreicher Versuche das Auftreten von elementarem Schwefel an den kalten Stellen der Abgasleitungen als hauchdünner, teilweise in Schwefelkohlenstoff löslicher Beschlag beobachtet werden. Eigentümlich für diesen Anfall an Schwefel, der mengenmäßig nicht zu erfassen war, ist die Anwesenheit von Kupfersulfür in der Beschickung und ein geringer Anfall an Kupferoxydul neben Schwefeldioxyd während des Erhitzens bei einer Ofentemperatur von 300 bis 500 ° und eine ungewöhnlich geringe Schwefeldioxydkonzentration im Abgas. Wie eingehende Versuche bewiesen haben, ist dieser Schwefel nicht das Ergebnis von Umsätzen im Erhitzungsprodukt, sondern eines

23) Z. anorg. allg. Chem. 135 (1924) S. 49; 140 (1924) S. 243; 154 (1926) S. 1 und 193 (1930) S. 29.

solchen in der Gasphase. Es kann sich nur um den Zerfall des Schwefeldioxyds nach

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + {}^1/_2 S_2$$

handeln. Es ist zwar von praktisch großer Bedeutung, festzustellen, ob dieser Zerfall des Schwefeldioxyds ein umkehrbarer Gleichgewichtsvorgang ist, doch gehören Untersuchungen hierüber nicht mehr in den Rahmen dieser Arbeit.

Zusammenfassung der gesamten Versuchsergebnisse.

1. Eine eindeutige Feststellung über den primären Dissoziationsverlauf des normalen Kupfersulfates konnte nicht erbracht werden, weil eventuell gebildetes, primäres, freies Kupferoxyd sich an überschüssiges Kupfersulfat nach

$$CuO + CuSO_4 = CuO \cdot CuSO_4 \quad . \; . \; (1)$$

im Beständigkeitsgebiet des basischen Kuprisulfates anlagern muß.

Beim Erhitzen von normalem, wasserfreiem Kupfersulfat im Stickstoffstrom und auch im Schwefeldioxydstrom konnte eine orange- bis ziegelrote Kuproverbindung nachgewiesen werden, die auf Grund theoretischer Überlegungen als basisches Kupro-Kuprisulfat angesprochen wurde. Diese Verbindung, die im Verlaufe der Arbeit des öfteren angetroffen wurde, kann entstehen nach

a) $3\,(CuO \cdot CuSO_4) + SO_2 = Cu_2O \cdot CuSO_4 + 3\,CuSO_4$
durch teilweise Reduktion des basischen Kuprisulfats mit Schwefeldioxyd;

b) $Cu_2O + CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4$
durch Anlagerung des Kupferoxyduls in statu nascendi an Kupfersulfat, wobei die Bildung des Kupferoxyduls auf eine Reduktion des Kupferoxyds durch Schwefeldioxyd aus dem Zerfall des Kupfersulfats zu erklären ist und

c) $Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = Cu_2O \cdot CuSO_4 + CuO$
durch Platzwechsel.

2. Im System $CuO - Cu_2S$ findet beim Erhitzen im neutralen Gasstrom lediglich der Umsatz statt

$$Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2. \quad . \; . \; . \; (2)$$

Er stellt kein umkehrbares Gleichgewicht dar, ist jedoch von hohem Interesse, da er beweist, daß die Reduktion des Kupferoxyds durch Kupfersulfür zunächst zu Kupferoxydul führen muß und erst auf dem Umwege über das Primärprodukt bei genügendem Kupfersulfürvorlaufen eine Reduktion des Kupferoxyduls durch Kupfersulfür zu met. Kupfer möglich ist.

3. Im System $Cu - CuSO_4$ tritt beim Erhitzen im neutralen Gasstrom ein Umsatz ein, der zunächst zu Kupferoxydul führt nach

$$3\,Cu + CuSO_4 = 2\,Cu_2O + SO_2 \quad . \; . \; . \; (3)$$

auch dieser Umsatz ist nicht umkehrbar. Bei überschüssigem Kupfersulfat setzt eine Sekundärreaktion zwischen dem nach der Hauptreaktion gebildeten Kupferoxydul und dem unveränderten Kupfersulfat ein, die zu Kupferoxyd und basischem Kuprisulfat führt (s. Gleichung 4).

Die Umsetzung von met. Kupfer mit Kupfersulfat unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ergibt in der ersten Stufe Kupferoxydul; erst bei Abschluß des Hauptumsatzes kann überschüssiges Kupfersulfat mit dem Ersterzeugnis zu Kupferoxyd bzw. basischem Kuprisulfat reagieren (s. Gleichung 4).

4. Im System $Cu_2O - CuSO_4$ ist beim Erhitzen im neutralen Gasstrom ein Hauptumsatz nach

$$Cu_2O + CuSO_4 = 3\,CuO + SO_2 \quad . \; . \; . \; . \; (4)$$

am wahrscheinlichsten. Dieses primär gebildete Kupferoxyd lagert sich an überschüssiges Kupfersulfat nach Gleichung 1 an, so daß im Erhitzungsgut, je nach den Vorbedingungen, basisches Kuprisulfat neben freiem Kupferoxyd nachzuweisen ist. In untergeordnetem Maße findet auch in diesem System die Bildung des basischen Kupro-Kuprisulfates statt.

5. Im System $Cu_2S - CuSO_4$ ist beim Erhitzen im neutralen Gasstrom lediglich die Umsetzung

$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2 \quad . \; . \; (5)$$

festzustellen. Liegt ein Überschuß an Kupfersulfür im Vorlaufen vor, dann tritt nach Ablauf dieser Umsetzung eine Reaktion zwischen Kupferoxydul und dem überschüssigen Kupfersulfür ein, die zu met. Kupfer führt nach

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2. \quad . \; . \; . \; . \; . \; (6)$$

Arbeitet man mit Kupfersulfatüberschuß, dann entsteht nach Ablauf des Hauptumsatzes neben freiem Kupferoxyd basisches Kuprisulfat (s. Gleichung 4). Von Bedeutung ist auch hier wieder, daß bei der Reduktion des Kupfersulfats durch Kupfersulfür zunächst Kupferoxydul entstehen muß, aus dem unter geeigneten Bedingungen dann met. Kupfer erzeugt werden kann.

Die in diesem System anfallende Sinter- bzw. Schmelzphase wurde mit Hilfe der Tammannschen und Hedvallschen Theorien als Ergebnis innermolekularer Umwandlungen der einzelnen Reaktionsteilnehmer zu erklären versucht und auf die Rolle der Platzwechselreaktion

$$Cu_2O + CuO \cdot CuSO_4 = CuO + Cu_2O \cdot CuSO_4$$

verwiesen, die den Schmelzvorgang beschleunigt und fördert.

6. Ein in einzelnen Versuchen beobachteter Schwefelanflug an den kalten Stellen der Abgasleitungen wurde als Zerfallsergebnis des Schwefeldioxyds nach

$$3\,SO_2 = 2\,SO_3 + {}^1/_2\,S_2 \quad . \; . \; . \; (7)$$

angesprochen.

Die Bildung dieses Schwefels ist abhängig von der Ofentemperatur (am günstigsten sind 300 bis 500 °), einer Erzeugung von Kupferoxydul neben Schwefeldioxyd und einer großen Verdünnung des Schwefeldioxyds im Abgas. Ob es sich hierbei um einen umkehrbaren Gleichgewichtsvorgang handelt, konnte nicht entschieden werden.

7. Ein Auftreten von Sulfiten in den Erhitzungsprodukten war in keinem Falle nachzuweisen.

Die Befunde von Reinders und Goudriaan[4]) und von Neumann, Langer und Köhler[5]) wurden im wesentlichen bestätigt.

Anhang.

Erläuterungen zum chemisch-analytischen Trennungsverfahren für die einzelnen Kupferverbindungen.

(Vgl. Analysengang der Erhitzungsprodukte, S. 8.

Lösung 1, a.

Der in dem gewählten Trennungsgang als Lösung 1, a bezeichnete wässrige Auszug des Erhitzungsproduktes soll quantitativ das gesamte im Austrag vorhandene

Kupfersulfat enthalten. Die Bestimmung dieses Kupfersulfats ist aber durchaus nicht eindeutig damit zu erreichen, daß man das Erhitzungsprodukt mit Wasser behandelt. Beim Laugen mit siedendem Wasser tritt nämlich eine teilweise Hydrolyse des Kupfersalzes ein nach

$$CuSO_4 + 2\,H_2O = Cu(OH)_2 + H_2SO_4,$$

die zu Kupferverlusten im wässrigen Auszuge führt. Wenn auch der Betrag des so zersetzten Kupfersulfates nicht sehr groß ist (etwa 1 %), so erscheint es doch zweckmäßig, auf das beschleunigte Lösungsvermögen von siedendem Wasser zu verzichten und kaltes, ausgekochtes Wasser ($p_H = 6{,}7$) als Laugemittel anzuwenden. Hierbei stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, daß in der wässrigen Lösung nur in den seltensten Fällen das Verhältnis Kupfer : Schwefel dem des Kupfersulfats entspricht. Ein Schwefelüberschuß ist wohl auf Bildung von freier Schwefelsäure zurückzuführen, sei es durch Hydrolyse von basischem Sulfat etwa nach

$$3\,(CuO \cdot CuSO_4) + H_2O = 2\,(3\,CuO \cdot SO_3) + H_2SO_4$$

oder von $CuSO_4 + 2\,H_2O = Cu(OH)_2 + H_2SO_4$

sei es durch Zersetzung des problematischen Kuprosulfates nach

$$Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4$$

oder durch Lösen von basischem Kupro-Kuprisulfat.

Ein Kupferüberschuß kann, soweit Kupro - Kupfer nicht nachzuweisen ist, nur auf Löslichkeit der basischen Salze in Kupfersulfatlösung beruhen.

In der wässrigen Lösung ist demnach neben Kupfersulfat unter Umständen auch basisches Sulfat und freie Schwefelsäure vorhanden, wenn auch in so geringen Mengen, daß eine einwandfreie Bestimmung durch eine p_H - Messung der Lösung 1, a zu keinen zwingenden Schlüssen über den Verlauf der Reaktionen führt.

Lösung 1, b.

Zur Trennung der Kupfer - Sauerstoffverbindungen und der basischen Kupfersalze vom metallischen Kupfer und den Kupfer - Schwefelverbindungen wird heiße, einprozentige, ausgekochte, chemisch-reine Salzsäure verwendet. Diese Konzentration reicht gerade aus, um die basischen Salze und die Kupfer-Sauerstoffverbindungen (auch das kristalline, rubinrote Kupferoxydul) zu lösen, und greift die Kupfer - Schwefelverbindungen gar nicht und metallisches Kupfer, bei genügendem Fernhalten von Oxydationsmöglichkeiten, praktisch nicht wahrnehmbar an.

Die Untersuchung der so erzielten Lösung beschränkt sich auf die mit allen Vorsichtsmaßregeln durchgeführte Ermittlung von Kupro- und Kupri-Kupfer sowie von Schwefel, ohne weiter die Frage zu klären, ob der vorhandene Schwefel als basisches Kupri- oder Kuprosulfat vorliegt. Da seine Menge meist sehr gering ist, kann wohl angenommen werden, daß die Hauptmenge des Kupri-Kupfers als Kupferoxyd, die des Kupro-Kupfers als Kupferoxydul vorhanden ist. Allerdings kann dabei auch noch eine geringe Lösung von Kupfersulfür und metallischem Kupfer erfolgen, nämlich dann, wenn bei großer Kupferoxydmenge die erzielte Kupferchloridkonzentration hierzu ausreicht

$$Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + S$$
$$Cu + CuCl_2 = 2\,CuCl,$$

doch hat dieser Fall nur selten stattgefunden. Die dadurch erzielte Ungenauigkeit kann daher kaum einen Einfluß auf das Bild des allgemeinen Reaktionsverlaufs ausüben.

Wesentliche Schwierigkeiten und nicht immer befriedigende Ergebnisse bringt die Bestimmung des einwertigen Kupfers mit sich. Sie erfolgt nach Drawe[27]) so, daß die heiße, im 500 cm³-Kolben unter Stickstoff dicht abgeschlossene, salzsaure Lösung in fließendem Wasser möglichst rasch abgekühlt und unter Fernhalten von unerwünschten Oxydationsmöglichkeiten mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung titriert wird. Die zur Oxydation von Kupro - Kupfer zu Kupri - Kupfer nötige Kaliumpermanganatmenge ergibt dann rechnerisch die Menge vorgelaufenen einwertigen Kupfers. Diese Kupro-Kupferbestimmung erfordert sorgfältigstes Fernhalten von Oxydationsmöglichkeiten und raschestes Arbeiten; sie ist trotz aller Vorsicht nicht absolut zuverlässig; auch ist bei größeren Gehalten an Kupri-Kupfer in der zu titrierenden Lösung der Umschlag bei der Titration nicht eindeutig feststellbar.

Es wurde versucht, ein zuverlässigeres Bestimmungsverfahren für Kupro-Kupfer oder für Kupri-Kupfer auszuarbeiten. Aus praktischen Gründen ist aber die Drawesche Methode beibehalten worden.

Rückstand I, b entspr. Lösung I, c.

Untersuchung des in einprozentiger heißer Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Bestimmt wird der Anteil an metallischem Kupfer neben Kupfersulfür, Kupfersulfid und freiem Schwefel.

Eine Trennung der einzelnen Verbindungen mit Silbernitratlösung kommt nicht in Frage, da sowohl metallisches Kupfer wie auch die Kupfer - Schwefelverbindungen und fallweise vorhandener freier Schwefel mit Silbernitrat reagieren. Nicht oxydierende Säuren lassen ebenfalls eine Trennung nicht zu; oxydierende Säuren greifen aber sämtliche Kupferverbindungen an. Wässerige Ammoniaklösung löst wohl bei genügend langer Behandlung unter gleichzeitigem Einblasen von Luft das metallische Kupfer heraus, doch wird dann Kupfersulfid zu wasserlöslichem Kupfersulfat oxydiert und verhindert so eine einwandfreie Bestimmung des metallischen Kupfers.

Ein Versuch, den gesamten Sulfidschwefel nach der Schulteschen Methode[28]) durch Salzsäurezusatz als Schwefelwasserstoff freizusetzen und dieses Gas in Kadmiumazetatlösung einzuleiten und zu bestimmen, scheitert daran, daß schon bei geringen Salzsäurekonzentrationen neben Schwefelwasserstoff elementarer Schwefel anfällt und eine quantitative Überführung des Sulfidschwefels in Schwefelwasserstoff-Schwefel in Frage stellt.

Die hierbei angestellten Versuche bestätigen jedoch, daß einprozentige heiße Salzsäure nicht im geringsten auf Kupfer-Schwefelverbindungen einwirkt.

Ein Überschuß an freiem Schwefel gegenüber der zur Bindung des Kupfers als Kupfersulfür erforderlichen Menge kann auf einen Gehalt des Erhitzungsproduktes an Kupfersulfid zurückgeführt werden. Der freie Schwefel kann aber auch nachträglich — wie schon früher ausgeführt — während der Behandlung des Bodenkörpers mit Salzsäure ausgeschieden sein nach

$$Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + S.$$

Indessen ist der Schwefelüberschuß — wie aus den Tafeln hervorgeht — so gering, daß er bei Beurteilung der allgemeinen Reaktionstendenz wohl vernachlässigt werden kann.

Eine Abscheidung von met. Kupfer ist zu erwarten, wenn die zur Bildung von Kupfersulfür vorhandene Schwefelmenge im Erhitzungsprodukt nicht ausreicht. Da auf Grund dieser Überlegungen met. Kupfer neben freiem Schwefel und Kupfersulfid nicht auftreten kann, wird der salzsäureunlösliche Rückstand 1, b lediglich mit schwefeltrioxydfreier Bromsalzsäure aufgeschlossen, der Sulfidschwefel also zu Sulfatschwefel oxydiert und Sulfatschwefel neben Gesamtkupfer in der dann salzsauer gemachten Lösung bestimmt. Der Anteil an met. Kupfer und Kupfersulfür im Rückstande 1, b ist durch diese zwei Bestimmungen genügend festgelegt.

Kupferbestimmung: Kupfer wurde immer in schwefelsaurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat schnellelektrolytisch bestimmt.

Schwefelbestimmung: Schwefel wurde als Bariumsulfat in salzsaurer Lösung durch Fällen mit zehnprozentiger Bariumchloridlösung bestimmt.

Abschließend sei angeführt, daß eine Bildung von Sulfiten in keinem Falle stattgefunden hat. Die bei allen Produkten im Natriumsuperoxyd-Aufschluß vorgenommene Gesamtschwefelbestimmung ergibt im Rahmen der erlaubten Analysenfehler dieselben Schwefelgehalte wie die Summe der Schwefelgehalte in den einzelnen bei der Trennung der Erhitzungsprodukte erhaltenen Lösungen.

Daraus geht hervor, daß ein Entweichen von Schwefeldioxyd, das bei Behandlung von Sulfiten mit Salzsäure teilweise frei wird, nicht stattgefunden hat.

---

27) Drawe: Z. angew. Chem. 14 (1901) S. 586.

28) Ledebour: Leitfaden f. Eisenhüttenlaboratorien 11 (1922) S. 112.

Lebenslauf.

Ich, Georg Sille, am 3. März 1901 zu Breslau als Sohn des 1911 verstorbenen Fabrikanten Hermann Sille geboren, arischer Abkunft, protestantischen Bekenntnisses, habe nach Absolvierung der Evang. Realschule 4 i. E. zu Breslau das Reifezeugnis an der Breslauer Bender-Oberrealschule erworben, wandte mich dann dem Studium der Metallhüttenkunde zu, das ich nach insgesamt zweijähriger Unterbrechung (Praxis als Werkstudent) Juni 1928 mit gut bestandenem Diplomexamen abschließen konnte.

Seit Juli 1928 bin ich bis auf die Zeit vom April 1930 bis April 1931 als außerplanmäßiger Assistent am Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau unter Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Tafel angestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde begonnen auf Grund eines Stipendiums der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. im Jahre 1930/1931 und in den letzten zwei Jahren zu Ende geführt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht verfehlen, der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. für das Stipendium, das die Möglichkeit bot, die grundlegenden Vorarbeiten zu leisten, meinen ergebenen Dank zu sagen.

Gedankt sei auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung des selbsttätig arbeitenden Thermographen, der bei den zahlreichen Versuchen zur Innehaltung der nötigen Höchsttemperatur die besten Dienste leistete.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Viktor Tafel sage ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse an der Arbeit und seine jederzeit bereitwilligst erteilten Ratschläge und Weisungen meinen aufrichtigen Dank.